

**Beziehungen
zwischen Konstitution, Acidität und
Komplexbildungsvermögen bei substituierten
Aminoessigsäuren**

—

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich,
von Erich Kampitsch aus Arbon

Begutachtet von
Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Zürich 1949

FOTOROTAR AG ZÜRICH



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Beziehungen
zwischen Konstitution, Acidität und
Komplexbildungsvermögen bei substituierten
Aminoessigsäuren**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde,
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich,

von Erich Kampitsch aus Arbon

Begutachtet von
Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Zürich 1949

FOTOROTAR AG ZÜRICH

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach

auf dessen Anregung und unter dessen
Leitung diese Arbeit entstand, möchte
ich herzlich danken für seine Anteil-
nahme und seine Hilfe.



I n h a l t .

A. Theoretischer Teil.

1. Haupt- und Nebenvalenzen, innere Komplexe	1
2. Komplexgleichgewichte	3
3. Komplexbildungsvermögen und Konstitution	6
4. Der Einfluss des Metalls auf die Komplexbildungstendenz	12
5. Konstitution der Komplexe	15

B. Praktischer Teil.

1. Präparate	17
2. Messungen	24
3. Auswertung der Neutralisationskurven	26
4. Ermittlung des Komplexbildungsvorganges	37
5. Die Berechnung der thermodynamischen Komplexbildungskonstanten	41
6. Die Konzentrations-Komplex-Aciditätskonstanten	42
7. Resultate	43

C. Zusammenfassung

	52
--	----

Anmerkungen (Literaturverzeichnis)	54
------------------------------------	----

Beziehungen zwischen Konstitution, Acidität und Komplexbildungsvermögen bei substituierten Aminoessigsäuren.

A. Theoretischer Teil.

1. Haupt - und Nebenvalenzen, innere Komplexe.

Aminoessigsäure und ihre Derivate sind instande Metallkomplexe zu bilden. Ihr ältester bekannter Vertreter dürfte das Glykokollkupfer sein. Diese Verbindung gehört auch zu den ältesten Beispielen, an denen Ley¹⁾ den Begriff der inneren Komplexsalze entwickelt hat.

Unter einem inneren Komplexsalz versteht man eine Verbindung, bei welcher das Metallatom sowohl durch Haupt - als auch durch Nebenvalenzen an eine mehratomige Molekel, im allgemeinen organischer Natur, gekettet ist. Die Begriffe "Hauptvalenzen" und "Nebenvalenzen" haben sich auf dem Boden der klassischen von Kékulé und Lothar Meyer geschaffenen unitarischen Valenzlehre entwickelt, sodass sie heute neu definiert werden sollten.

Die klassische Valenzlehre wandte erstmals den Valenzstrich an, durch den eine wirkliche materielle Verknüpfung der verbundenen Atome versimbildlicht wurde. Die Zahl der von einem Atom ausgehenden Valenzstriche nannte man dessen Atomizität (Kékulé), dessen Wertigkeit oder Valenz.

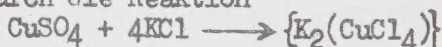
Kupfer z.B. ist in den meisten seiner Verbindungen zweiwertig, denn es kann bei der Reaktion mit andern Elementen davon höchstens zwei Äquivalente "binden". Damit ist aber die Reaktionsfähigkeit von Kupfer keineswegs erschöpft. Die binären Kupferverbindungen sowie viele andere vom gleichen Typus vermögen, worauf Werner erstmals deutlich hinwies, Verbindungen höherer Ordnung zu liefern. So vermag etwa das Kupfer -(II)chlorid noch Ammoniak anzulagern. Diese weitere Reaktionsfähigkeit von Atomen, die schon anderweitig gebunden sind und deshalb abgesättigt sein sollten, ist jedoch beschränkt z.B. auf das N-Atom von Ammoniak und Aminen, auf das Chloratom des Kaliumchlorids usw. Diese sekundär eingetretene Bildung von Verbindungen höherer Ordnung wird von Werner auf Nebenvalenzen zurückgeführt, während in Verbindungen erster Ordnung nur Hauptvalenzen auftreten sollen.

Im fertig gebildeten Komplex besteht aber kein Unterschied zwischen den beiden Valenzarten. Dies

hat schon Werner selbst klar erkannt. Tatsächlich ist es unmöglich, den Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen in der fertig gebildeten Verbindung anzugeben und ebenso unmöglich ist es, diese Begriffe scharf zu definieren. Dazu schreibt Werner 2):

"Wenn trotzdem vorderhand die Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebenvalenzen beibehalten wird, so geschieht es nur, weil es notwendig erscheint, im Uebergangsstadium der Valenzlehre, in dem wir uns gegenwärtig befinden, scharf begrenzte Teilbegriffe zu konstruieren, die später als Bausteine eines umfassenden Valenzbegriffes dienen können."

Schon Werner hat erkannt, dass sich Haupt- und Nebenvalenzen nicht in einem verschiedenartigen Gebundensein unterscheiden. Man kann den Unterschied aber auch nicht allgemein als verschiedenes Gebundenwerden definieren, wie dies oben geschehen ist, indem ausgehend vom Kupfermetall, die Hauptvalenzen durch elementares und die Nebenvalenzen durch Chlorid-Chlor abgesättigt werden. Bei der Bildung von Tetrachlorocuprat z.B. ausgehend von Kupfersulfat durch die Reaktion



sind alle vier Chloratome nach dem gleichen Mechanismus gebunden worden. Man könnte höchstens geltend machen, dass die beiden ersten Chloratome das Sulfat ersetzt haben, währenddem die beiden andern einfach angelagert worden sind.

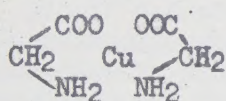
Sämtliche Kupferverbindungen in denen dieses Metall zwei Hauptvalenzen besitzt, wie z.B. $\{\text{CuCl}_2\}$, $\{\text{CuSO}_4\}$, $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\}$, $\{\text{K}_2[\text{CuCl}_4]\}$ usw. sind irgendwie zusammengehörig, ganz unabhängig von der Zahl der negativen Gruppen in der Verbindung, also offenbar unabhängig von der Zahl der mit dem Kupfer wirklich verknüpften Atome. Diese Zusammengehörigkeit besteht darin, dass Kupfer in allen diesen Verbindungen stöchiometrisch zwei Äquivalenten eines Metalloids zugeordnet werden kann, die aber nicht mit dem Kupfer verknüpft zu sein brauchen. Wesentlich ist einzig, dass man mit der Zahl der Hauptvalenzen den Oxydationszustand des betreffenden Elements erfassen will. Dieser Oxydationszustand kann nur als Ladung allgemein definiert werden, denn eine solche erlaubt die Zuordnung einer Gegenladung auf einem andern Atom ohne dass eine materielle Verknüpfung vorhanden zu sein braucht.

Die Hauptvalenzzahl ist also ein stöchiometrischer Begriff oder eine Ladungszahl, die man am besten mit stöchiometrischer Wertigkeit bezeichnet und mit einem Vorzeichen versieht.

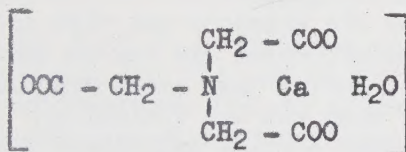
Die Koordinationszahl anderseits ist ein struktureller Begriff, der die Anzahl der mit dem Zentralatom direkt verknüpften Atome angibt. Damit wird der Begriff der Nebenvalenz überhaupt überflüssig.

Bei einem inneren Komplex dienen als Liganden negative Ionen, die dem Zentralatom mehr als ein Atom als Koordinationspartner zur Verfügung stellen. Diese Definition deckt sich in ihrer Auswirkung fast völlig mit der von Ley 1) gegebenen.

Die Formulierung solcher Verbindungen erfolgt zweckmässig so, dass man das Zentralatom einfach mit den als Koordinationspartnern dienenden Atomen des Liganden umstellt, ohne die Bindung durch Striche anzuzeigen, z.B.



Glykokoll-Kupfer



Calcium-Nitrilotriacetat

Innere Komplexe sind demnach ringförmig gebaut, wobei das Metall als Ringatom auftritt. Dies ist ein wesentliches Merkmal der inneren Komplexe.

2. Komplexgleichgewichte.

Der bekannte isolierbare Kupferkomplex des Glycins enthält pro Metallatom zwei Glycinationen, sodass das Kupfer die Koordinationszahl 4 erhält. In den letzten Jahren ist das Gleichgewicht der Komplexbildung von Kupfer und Glycin von mehreren Autoren zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden. Dabei haben sie gefunden, dass Kupferdiglycinat nicht die einzige komplexe Partikel des Gleichgewichts ist. Riley und Gallafent 3), ferner Ferrel, Ridgion und Riley 4) untersuchten dieses Gleichgewicht potentiometrisch mit Hilfe von Kupferelektroden und machten wahrscheinlich, dass bei Gegenwart eines Ueberschusses von Glycinat neben $[\text{CuGl}_2]$ auch die Ionen $[\text{CuGl}_3]^-$ vorkommen, wobei Gl für Glycination steht. Für diese beiden Partikeln werden die folgenden Bruttozerfallskonstanten

angegeben:

$$\frac{[\text{Cu}^{++}][\text{Gl}]^2}{[\text{CuGl}_2]} = 0,47 \cdot 10^{-15} \quad \frac{[\text{Cu}^{++}][\text{Gl}]^3}{[\text{CuGl}_3]} = 2,5 \cdot 10^{-17}$$

Kupfer kann also nicht nur die Koordinationszahl 4 sondern auch 6 betätigen. Damit in Uebereinstimmung sind die Befunde von J. Bjerrum ⁵⁾, der Bildungsgleichgewichte von Aminkomplexen untersucht hat. Er fand dabei, dass in stark ammoniakalischer Lösung von etwa 10 Molen NH_3 pro Liter der bekannte Tetraminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ noch eine weitere Ammoniakmolekel anlagert. Das dabei entstehende Ion muss wahrscheinlich als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{++}$ formuliert werden, da die Zahl 5 kaum als Koordinationszahl angetroffen wird. Kupfer betätigt somit auch in diesem Fall die Koordinationszahl 6 neben der Koordinationszahl 4.

Borsock und Thiman ⁶⁾ schliessen aus ihren potentiometrischen und extinktiometrischen Messungen sogar auf die Existenz von vier Komplexen zwischen Glycin und Kupfer, wobei sie das in alkalischer Lösung bestandfähige $[\text{CuGl}_3]^-$ gar nicht erwähnen. Bei einem pH von etwa 2 soll sich ein Ion $[\text{Cu}(\text{HGl})_2]^{++}$, und bei pH = 4 nochmals ein saurer Komplex ungewisser Zusammensetzung bilden. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes auf 5 entsteht dann $[\text{Cu}(\text{HGl})\text{Gl}]^+$ und erst in alkalischer Lösung bei pH = 8 das bekannte $[\text{CuGl}_2]$. Darnach kann also nicht nur Glycinat, sondern auch das Glycin selbst als Ligand auftreten, wobei die Autoren annehmen, dass die Carboxylatgruppe des Zwitterions $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ die Koordinationsstelle bildet, sodass es sich um eine Art Acetatokomplex handeln würde.

Schon aus diesen ersten Messungen, die zur Berechnung der Komplexgleichgewichte führten, geht hervor, dass sich die Komplexionen offenbar stufenweise bilden, indem sich ein Ligand nach dem andern anlagert. Diese schrittweise Bildung ist besonders eingehend von J. Bjerrum ⁵⁾ am Beispiel der Aminkomplexe studiert worden. Die Komplexgleichgewichte wurden von ihm durch pH-Messungen mit der Glaselektrode untersucht. Das ist ihm deshalb möglich, weil die Liganden stets einsame Elektronenpaare besitzen, die sich bei der Komplexbildung dem Metallatom zur Verfügung stellen. An solche einsame Elektronenpaare lassen sich im allgemeinen aber auch Protonen anlagern, d.h. dass den Ligandmolekülen basische Eigenschaften zukommen. Bei der Komplexbildung verschwindet

somit eine Base aus der Lösung, was sich durch einen pH-Abfall bemerkbar machen muss.

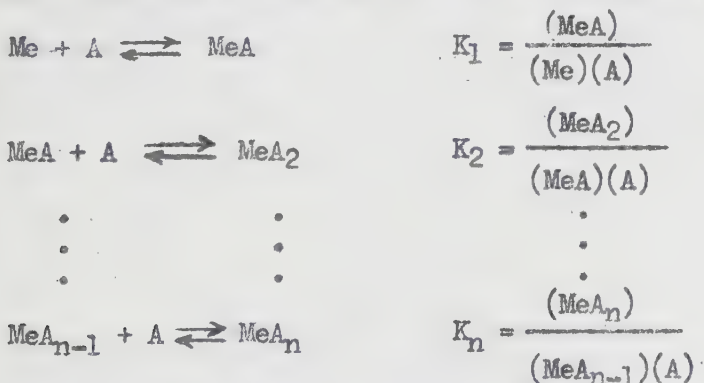
Der Ligand sei allgemein mit A bezeichnet, dann lautet das Aciditätsgleichgewicht:



Bjerrum geht nun so vor, dass er bei einer bekannten vorgelegten Menge von HA (z.B. Ammonsalz bei $A = NH_3$) durch eine potentiometrische pH-Bestimmung die Konzentration von A im Gleichgewicht mit dem Metallkomplex ermittelt. Mit Hilfe dieses Wertes lässt sich aus den Totalkonzentrationen des Metalls und des Liganden A die durchschnittlich pro Metallatom gebundene Anzahl $\bar{n}$ Ligandenmolekel berechnen, welche folgende Bedeutung hat:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^{n=n} \frac{n \cdot [MeA_n]}{[Me]_{total}}}{[Me]_{total}} \quad \text{oder} \quad \bar{n} = \frac{[MeA] + 2[MeA_2] + 3[MeA_3] + \dots + n[MeA_n]}{[Me]_{total}}$$

Die graphische Darstellung der Zahl $\bar{n}$ als Funktion der Konzentration von A nennt Bjerrum die "Formation curve" des Komplexes. Durch eine mathematische Analyse solcher Kurven lassen sich die Konzentrationen der Zwischenstufen und damit die Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 usw. der einzelnen Schritte berechnen. Diese haben folgende Bedeutung:



Aus derartigen Messungen ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten für die Aminkomplexe von Cu^+ , Ag^+ , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+3} , ferner für die Aethylen-diaminkomplexe von Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} .

Dieselbe Methode, welche Bjerrum zur Aufklärung der Aminkomplexe geschaffen hat, wenden Flood und Loras 7) auf die Glykokollkomplexe an. Für das System

Kupfer-Glykokoll finden sie, dass Cu^{+2} sowohl mit Glykokoll als auch mit Glycinat Komplexe zu bilden vermag, wobei Glycinat wesentlich stärker gebunden wird als das Glykokoll. Dies geht hervor aus den angegebenen Zerfallskonstanten für die einzelnen Stufen. Für den gefundenen Komplex mit Glykokoll HG1 gilt:

$$K = \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{HG1})}{(\text{CuHG1}^{++})} = 10^{-(1,4 - 1,8)} \quad \text{HG1} = \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO}^-$$

und für die einzelnen Stufen der Komplexe mit Glycinat G1:

$$K_1 = \frac{(\text{Cu}^{++})(\text{G1}')}{(\text{CuG1}^{+})} = 10^{-8,5} \quad K_2 = \frac{(\text{CuG1}^{+})(\text{G1}')}{(\text{CuG1}_2)} = 10^{-6,9}$$

$$K_3 = \frac{(\text{CuG1}_2)(\text{G1}')}{(\text{CuG1}_3')} = 10^{-0,7} \quad \text{G1}' = \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO}'$$

Der oben angegebene Wert von Riley und Gallafent ³⁾ für die Bruttokonstante nach der Gleichung

$$\frac{[\text{Cu}^{++}][\text{G1}']^3}{[\text{CuG1}_3]} = 2,5 \cdot 10^{-17}$$

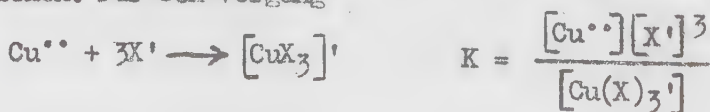
entspricht dem Wert für $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 10^{-16}$ von Flood ⁷⁾ und befindet sich somit in befriedigender Uebereinstimmung.

Aus den berechneten Konstanten erkennt man, dass zwischen den beiden ersten Stufen der Glycinatkomplexe nur ein geringer Abstand besteht, dass also die Bildung des zweiten unmittelbar anschliessend an die des ersten Komplexes erfolgt. Die Neigung zur Aufnahme eines dritten Glycinations ist jedoch gering.

Weiterhin untersuchten die Autoren auch die Glycinatkomplexe von Hg^{+2} , Ag^{+} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} . ⁸⁾

3. Komplexbildungsvermögen und Konstitution.

Riley und Gallafent ³⁾ untersuchten den Einfluss von Substituenten am α -Kohlenstoffatom des Aminoacetats auf dessen Komplexbildungsvermögen. Die Messungen wurden nach der schon oben erwähnten Methode an den Kupferkomplexen ausgeführt und die berechneten Zerfallskonstanten mit derjenigen des entsprechenden Glykokoll-Kupfer-Komplexes verglichen. Für den Vorgang



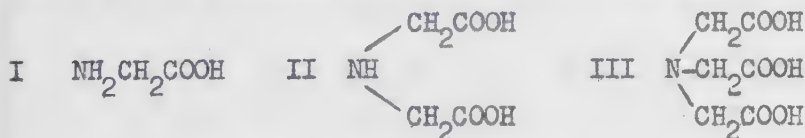
finden sie bei einer Konzentration von 10^{-1} Mol pro Liter die folgenden Werte:

X	K · 10 ¹⁷
Aminoacetation	2,5
Methylaminoacetation	13,0
Dimethylaminoacetation	3,5
Diäthylaminoacetation	4,2
Isopropylaminoacetation	3,5

Derartige Substitutionen haben also nur einen geringen Einfluss auf die Komplexbildungstendenz des Aminoacetations. Nur die Methyl-Substitution zeigt eine ausgesprochene Stabilitätsverringering des entsprechenden Triglycinatkomplexes.

Hingegen bewirkt der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch Phenyl einen starken Abfall in der Komplexbildungstendenz mit Kupfer, verglichen mit dem unsubstituierten Aminoacetation. Aus der Veröffentlichung ist nur ersichtlich, dass die Kupferkonzentration für ein Komplexgleichgewicht mit Phenylglycin stark ansteigt, denn das Potential einer eingetauchten Kupferelektrode ist um etwa 200 MV positiver als im Komplexgleichgewicht mit Glycin. Daraus lässt sich auf eine Komplexzerfallskonstante von etwa $K = 10^{10}$ schliessen für X = Phenylglycinion. Genaue Messergebnisse werden aber nicht angegeben.

In neuerer Zeit ist nun aber erkannt worden, dass das Bildungsvermögen für Metallkomplexe des Glykokolls sehr stark zunimmt, wenn die H-Atome der Aminogruppe durch Acetatgruppen ersetzt werden. Durch solche Substitutionen der Aminoessigsäure I gelangt man zunächst zur Iminodiessigsäure II und schliesslich zur Nitrilotriessigsäure III.

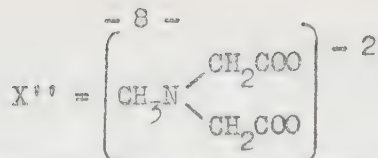


Wie im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt wird, bildet das Iminodiacetation mit Zn die Komplexe $[\text{Zn}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$ und $[\text{Zn}(\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2]^{-2}$. Von der Methyliminodiessigsäure, die sich kaum anders verhalten wird als Iminodiessigsäure selbst (siehe oben den Einfluss von Alkylgruppen bei Riley und Callafent ³⁾) wurden die Bildungskonstanten der Zn-Komplexe ermittelt und gefunden:

$$K_1 = 10^{+9,69} \quad K_2 = 10^{+6,7}$$

als Gleichgewichtskonstanten der beiden Vorgänge





Aufschlussreich ist ein Vergleich dieser Konstanten mit den Bildungskonstanten der entsprechenden Glykokoll-Zinkkomplexe, die von Flood und Loras ⁸⁾ angegeben werden. Diese betragen

$$K_1 = 10^{+4,8}$$

$$K_2 = 10^{+4,14}$$

Die Konstante K_1 ist durch den Substituenten $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ an der Aminogruppe um den Faktor von etwa 10^5 , die Konstante K_2 dagegen nur um den Faktor $10^{+2,5}$ erhöht worden.

Die Substitution eines Stickstoffwasserstoffatoms des Glykokolls durch eine Acetatgruppe bewirkt also eine ausserordentlich grosse Steigerung der Bildungstendenz, besonders für den Monokomplex. Gleichzeitig werden die beiden Stufen auseinandergezogen, sie folgen sich nicht mehr unmittelbar aufeinander, indem K_2 weniger stark vergrössert wird. Dieser Effekt der Acetatgruppe ist einerseits damit zu erklären, dass das Iminodiacetat dem Metallatom nicht nur zwei Koordinationsstellen wie das Aminoacetat, sondern deren drei zur Verfügung stellt. Andererseits bewirkt die erhöhte negative Ladung schon rein elektrostatisch eine Abstandsvergrösserung der zwei Stufen.

Genau dieselbe Wirkung, nur in viel weniger ausgeprägtem Masse, hat schon die Einführung der ersten Acetatgruppe in die Ammoniakmolekel. Vergleicht man die Bildungskonstanten für den Monoamin-Zinkkomplex ⁹⁾ mit derjenigen für den Monoglycinat-Zinkkomplex ⁸⁾ so findet man

$$K_{1(\text{NH}_3)} = \frac{(\text{Zn}^{++})(\text{NH}_3)}{([\text{ZnNH}_3]^{++})} = 10^{+2,18} \quad K_{1(\text{Gl})} = \frac{(\text{Zn}^{++})(\text{Gl}')}{([\text{ZnGl}]^{\cdot})} = 10^{+4,8}$$

Aus dem Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden für die zweite Konstante ergibt sich, dass der Abstand der beiden Stufen durch die Substitution vergrössert worden ist. Für die zweiten Konstanten erhält man:

$$K_{2(\text{NH}_3)} = \frac{([\text{ZnNH}_3]^{++})(\text{NH}_3)}{([\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{\cdot})} = 10^{+2,25}$$

$$K_{2(\text{Gl})} = \frac{([\text{ZnGl}]^{\cdot})(\text{Gl}')}{([\text{ZnGl}_2])} = 10^{+4,14}$$

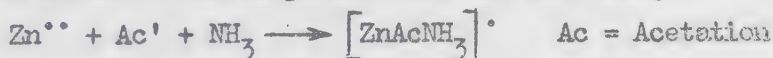
Schon in der oben erwähnten Arbeit von Flood und Loras ⁸⁾ werden derartige Substitutionseffekte diskutiert. Die Autoren vergleichen dabei das Produkt aus erster und zweiter Konstante ($K_1 \cdot K_2$) für die Bildung der Aminkomplexe mit der Konstanten K_1 für die Glycinatkomplexe für ein und dasselbe Metall, weil Glycinat im Gegensatz zu Ammoniak zwei Koordinationsstellen am Metall besetzt. Sie erhalten so für Zink als Zentralatom:

$$(K_1 \cdot K_2)_{\text{Amin}} = 10^{4,43} \quad (K_1)_{\text{Glycinat}} = 10^{4,8}$$

Eigentlich müsste die freie Energie der Glycinatkomplexbildung nach dem Vorgang



verglichen werden mit der freien Energie der Bildung eines Acetato-Amin-Komplexes nach der Gleichung



Dieses Gleichgewicht ist aber nicht bekannt.

Will man auch so vorgehen wie Flood, so muss man die Konstante K_1 für die Bildung des Iminodiaceetatkomplexes vergleichen mit dem Produkt ($K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$) für die Aminkomplexbildung, da das Iminodiaceetat ja drei Koordinationsstellen aufweist. Man erhält auf diese Weise:

$$(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)_{\text{Amin}} = 10^{+6,74} \quad (K_1)_{\text{Iminodiaceetat}} = 10^{+9,69}$$

Auch bei einem derartigen Vergleich ist sofort ersichtlich, dass der Einfluss des Substituenten $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ sehr gross ist, indem er die Komplexbildung etwa um den Faktor 10^{+3} verstärkt.

Eine weitere starke Erhöhung des Komplexbildungsvermögens ergibt sich bei der nochmaligen Substitution des letzten Wasserstoffatoms am Stickstoff durch den Acetatrest beim Uebergang zur Nitrilotriessigsäure. Das Nitrilotriacetat bildet aber mit Zn und andern Schwermetallen so stabile Komplexe, dass die von Bjerrum angegebene Methode zur Ermittlung der Komplexbildungskonstanten hier nicht mehr angewendet werden kann. Es rührt dies davon her, dass sich ein Gemisch von sekundärem Nitrilotriacetat und Zinksalz wie eine starke Säure verhält, so dass bei den pH-Messungen und der Berechnung der Aciditätskonstanten die bekannten Schwierigkeiten auftreten.

Es ist nun aber möglich, das Komplexbildungsvermögen von Iminodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure mit Hilfe ihrer Erdalkalikomplexe zu vergleichen.

Die Derivate der Iminodiessigsäure bilden nämlich im allgemeinen mit Calcium, Barium, Magnesium usw. stabile Komplexe, deren Komplexbildungskonstanten jedoch wesentlich kleiner sind als diejenigen der Zinkkomplexe, und die deshalb bequem gemessen werden können. Die Bildungskonstanten der Calciumkomplexe der Nitrilotriessigsäure und der Iminodiessigsäure haben folgende Werte:

Iminodiessigsäure	$K_1 = 10^{+3,41}$	K_2 klein
Nitrilotriessigsäure	$K_1 = 10^{+8,17}$	$K_2 = 10^{+3,43}$

Die Komplexbildungstendenz hat somit bei der Einführung der dritten Essigsäuregruppe in die Ammoniakmolekel nochmals etwa um den Faktor 10^{+5} zugenommen. Auch der Abstand der beiden Stufen ($\log K_1 - \log K_2$) ist grösser geworden und beträgt nun + 4,7 für Calcium.

Die Grösse des Abstands der Stufen eines Komplexvorgangs ist in Hinblick auf eine praktische Anwendungsmöglichkeit von Bedeutung. Auf Grund der Tatsache, dass der Komplexbildungsvorgang einem Aciditätsgleichgewicht überlagert ist, kann eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Metallen ausgearbeitet werden. Ihre Anwendbarkeit hängt jedoch weitgehend von der Grösse der Stufenabstände ab. Man geht aus von einem Gemisch von Metallsalz mit einer geeigneten komplexbildenden Säure H_nA_m . Das Metall bindet die Liganden A, wodurch die Acidität der Lösung erhöht wird. Die Bestimmung des Metalls gründet sich auf die Titration der gebildeten Säure. Das Gemisch aus Metallsalz und H_nA_m gleicht aber nun einer mehrprotonigen Säure, weil ja die Komplexbildung stufenweise stattfindet. Daher werden auch die Protonen in Stufen abgegeben, d.h. sie können nur über einen weiten pH-Intervall neutralisiert werden, sodass eine titrimetrische Verwendung im allgemeinen nicht möglich ist. Nur wenn der Abstand zweier Stufen sehr gross ist, lässt sich die Methode für analytische Zwecke anwenden. Nur dann lässt sich nämlich der Endpunkt der Titration mit genügender Genauigkeit erkennen, hohes Komplexbildungsvermögen der verwendeten Metalle und Liganden vorausgesetzt.

Titrationen solcher Art wurden bisher nur angewendet für die Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe von Blausäure ¹⁰⁾. Kürzlich ist von Flood und Loras ⁸⁾ die Bestimmung von Kupfer unter Verwendung der Glykokollkomplexe, ferner von Schwarzenbach ¹¹⁾ die Anwendung von Derivaten der Iminodiessigsäure (Komplexone) für derartige Titrationen vorgeschlagen worden. Die jeweils entstehende Säure

kann mit Indikatoren oder potentiometrisch titriert werden.

In der vorliegenden Arbeit werden einige zum Teil bis jetzt unbekannte Derivate der Iminodiessigsäure beschrieben und ihr Komplexbildungsvermögen mit Erdalkalitionen untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Substitution des letzten Wasserstoffs am Stickstoff der Iminodiessigsäure durch Alkyl das Komplexbildungsvermögen etwas verstärkt, Substitution durch Aryl aber sehr stark verringert. Besonders grossen Einfluss in verstärkendem Sinne hat die Einführung einer Gruppe mit negativer Ladung in die Iminodiessigsäuremolekel. Von der Einführung einer weiteren Acetatgruppe am Stickstoff, wodurch die schon lange bekannte Nitrilotriessigsäure erhalten wird, und vom starken Komplexbildungsvermögen dieser Säure ist schon oben gesprochen worden. Eine ähnliche Wirkung wie die dritte Essigsäuregruppe hat Phenyl mit einer Carboxylgruppe in o-Stellung; man gelangt dadurch zur Anilindiessigsäure-o-carbonsäure. Ebenfalls wirksam ist eine Sulfogruppe in derselben Stellung, also in der Anilindiessigsäure-o-sulfosäure. Eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe in m- oder p-Stellung der Anilindiessigsäure hat hingegen einen geringeren Einfluss. Die dadurch bewirkte Zunahme des Komplexbildungsvermögens ist kaum noch wahrzunehmen.

Durch Einführung einer vierten Carboxylgruppe in eine der drei Methylgruppen der Nitrilotriessigsäure wurde eine weitere Steigerung des Komplexbildungsvermögens erreicht. Man gelangt auf diese Weise zur Aminomalonsäurediessigsäure IV, die eine etwa drei mal grössere



Komplexbildungskonstante besitzt als die Nitrilotriessigsäure selbst. Die Einführung einer vierten Carboxylgruppe hat also nur eine relativ bescheidene Wirkung.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man bei einem Vergleich der Aminomalonsäure V mit der Aminoessigsäure I. Für Zink erhält man die folgenden Werte für die Bildungskonstanten:

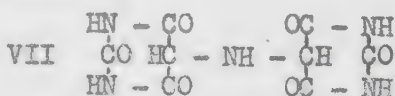
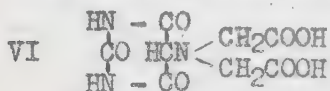
$$\text{Aminomalonsäure } K_1 = 10^{+6,48} \quad \text{Aminoessigsäure } K_1 = 10^{+4,8}$$

Auch hier bewirkt also die Einführung einer Carboxylgruppe in die Methylgruppe am Stickstoff eine geringere Vergrösserung der Konstanten, nämlich um den Faktor $10^{+1,7}$, im Vergleich zur Einführung einer Acetatgruppe am Stickstoff, die wie schon oben angegeben wurde, eine Erhöhung

um das 10^{+5} -fache zur Folge hat.

Dieser Befund ist nicht schwer zu deuten, denn in der Aminomalonsäure sind die Carboxylatgruppen so angeordnet, dass es räumlich kaum möglich sein wird, sie beide gleichzeitig als Koordinationsstellen zu benützen. Ein Aminomalonation stellt also einem Metallatom nur zwei Koordinationsstellen zur Verfügung, während das Iminodiacetation drei solche Stellen aufweist.

Einen grösseren Einfluss auf das Komplexbildungsvermögen hat die Substitution des Iminowasserstoffs der Iminodiessigsäure durch den Barbiturylrest. Man gelangt so zur Uramildiessigsäure VI



die sich als ein besonders starker Komplexbildner erweist. Eine ungezwungene Erklärung dieser Tatsache lässt sich noch nicht finden. Es ist möglich, dass der Einfluss rein elektrostatischer Natur ist. Die ionogene Barbitursäuregruppe sitzt räumlich näher am Stickstoff der Iminodiacetatgruppe als die dritte Acetatgruppe der Nitrilotriessigsäure. Die überaus starke Wirkung der Barbiturylgruppe auf die Komplexbildungstendenz weist zwar eher darauf hin, dass sich die beiden CO-Gruppen des Barbiturylrests als Koordinationspartner betätigen. Auffallenderweise zeigt aber das Dibarbiturylamin VII kein nachweisbares Bildungsvermögen für Erdalkalikomplexe.

4. Der Einfluss des Metalls auf die Komplexbildungstendenz.

a) Aminkomplexe.

Darüber liegen eingehende Untersuchungen von Bjerrum ⁵⁾ vor. Nachfolgend sollen nur die Ergebnisse für I- und zweiwertige Metalle kurz betrachtet werden. Die Stabilität der Aminkomplexe nimmt ab in der Reihenfolge Hg^{+2} , Cu^{+} , Cu^{+2} , Ag^{+} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Mg^{+2} .

Alkali- und Erdalkalitionen, also Ionen mit Edelgasstruktur und kleiner Ladung, bilden Aminkomplexe nur bei sehr hohen Ammoniakkonzentrationen. Wenn die Hälfte des Metalls als Komplex vorliegt, so betragen die Ammoniakkonzentrationen für die folgenden Aminkomplexe:

$[\text{Mg}^{+2} \cdot 6\text{NH}_3]$	6,47 %	(Molprozente)
$[\text{Ca}^{+2} \cdot 6\text{NH}_3]$	10,87 %	
$[\text{Li}^{+2} \cdot 3\text{NH}_3]$	8,32 %	

Vom elektostatischen Standpunkt aus betrachtet unter der Annahme, dass die verschieden grossen Dipolmomente von Ammoniak- und Wassermolekel sowie der Unterschied in der Polarisierbarkeit dieser Molekeln für die Komplexbildung bestimmend sind, muss die Konzentration des freien Ammoniaks im Komplexgleichgewicht mit $\bar{n} = K/2$ (K = Koordinationszahl) mit zunehmender Ladungsdichte des Metallions abnehmen, also in der Reihenfolge Calcium - Lithium - Magnesium. Dies ist tatsächlich der Fall.

Im Gegensatz dazu bilden die Ionen der Metalle der Nebengruppen schon bei viel geringerer Ammoniakkonzentration Aminkomplexe, auch wenn ihre Ladungen klein sind. Dies trifft zu für die Ionen der I. und II. Nebengruppe und die Uebergangselemente. So bilden z.B. Hg^{II} , Cu^I , Cu^{II} , Ag besonders stabile Komplexe. Auf Grund elektrostatischer Ueberlegungen ist diese Tatsache vollkommen unverständlich. Allen diesen Metallen kommt eine viel grössere Tendenz zur Aminkomplexbildung zu als nach ihrer Ladungsdichte zu erwarten wäre. Bei der Bildung dieser stabilen Komplexionen müssen also Kräfte anderer als elektrostatischer Art wirksam sein. Offenbar handelt es sich hier um richtige Elektronenpaarbindungen, die ja auch die stereochemischen Verhältnisse erklären.

b) Glycinatkomplexe.

Nach Flood und Loras ⁸⁾ nimmt die Stabilität der Glycinatkomplexe in folgender Reihenfolge ab: Hg^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+} . Sehr aufschlussreich sind nun aber die von diesen Autoren angestellten quantitativen Vergleiche dieser Reihe mit derjenigen von Bjerrum ⁹⁾ für die Aminkomplexe. Dabei zeigt sich, dass für die Metalle Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} pK_1 für Glycinat grösser ist als die Summe ($pK_1 + pK_2$) für Amin, d.h. dass das Komplexbildungsbestreben dieser Ionen mit Glycinat grösser ist als mit Ammoniak. Für Hg^{+2} und Ag^{+} hingegen ist dieses Bestreben im ersten Fall viel kleiner. Diese Erscheinung wird verständlich durch die Annahme, dass Hg^{+2} und Ag^{+} gegenüber dem Glycinat nur die Koordinationszahl 2 betätigen können, wie dies ganz offensichtlich auch gegenüber NH_3 der Fall ist. So hat die röntgenologische Untersuchung der Kristallstruktur von $[Hg(NH_3)_2] \cdot Cl_2$ ¹²⁾ und $[Ag(NH_3)_2] \cdot SO_4$ ¹³⁾ ergeben, dass in den festen Verbindungen lineare, gestreckte Moleküle vorliegen, wobei die Koordinationsstellen einander gegenüberliegen. Es ist offenbar schwierig, in einem solchen Zentralatom beide Stellen mit demselben Glycinat zu belegen, sodass man für Hg^{+2} und Ag^{+} annehmen kann, dass das Glycinat nur mit einem Ende am Zentralatom haftet.

	Hg ^{II}	Cu ^{II}	Ni ^{II}	Zn	Co ^{II}	Ca	Ag
Amin ($p_{K_1} + p_{K_2}$)	17,5	7,33	4,79	4,43	3,50	4,47	7,06
Glycinat p_{K_1}	10,3	8,22	5,77	4,80	4,61	3,88	3,7
Amin ($p_{K_3} + p_{K_4}$)	1,78	4,70	2,68	4,27	1,57	2,09	-
Glycinat p_{K_2}	8,9	6,97	4,80	4,14	3,75	3,18	(3,3)
Amin ($p_{K_5} + p_{K_6}$)	-	-	0,54	-	0,68	-	-
Glycinat p_{K_3}	-	-	3,61	(2,54)	(2,56)	(1,92)	

Dadurch wird die Tatsache verständlich, dass sowohl Ag^+ wie auch Hg^{+2} zwei Glycinationen binden und ihre Komplexbildungstendenz gegenüber Glycinat geringer ist als gegenüber NH_3 .

c) Komplexe des Iminodiacetats und seiner Derivate.

Für die Ag- und Hg-Komplexe liegen keine Messungen vor. Tatsache ist, dass der Ag^+ -Komplex der Nitrilotriessigsäure schwächer ist als der Ag^+ -Aminkomplex, weil nämlich Silberchlorid wohl mit Ammoniak, nicht aber mit Nitrilotriacetat aufgelöst werden kann.

Mit Metallen der Nebengruppen ist das Komplexbildungsvermögen der Iminodiacetatderivate im Vergleich zum Ammoniak wahrscheinlich etwas gestiegen. Auch hier sind aber noch keine quantitativen Messungen angestellt worden. Für die Cyanidkomplexe steht jedoch fest, dass ihre Komplexbildungskonstanten grösser sind als diejenigen der Nitrilotriacetatkomplexe. Durch Zugabe von Cyanionen lassen sich im allgemeinen die Komplexe der Nitrilotriessigsäure zerstören. Von ihrem Nickelkomplex weiss man, dass er schwächer ist als derjenige des Dimethylglyoxims, denn aus einer Lösung des Nitrilokomplexes lässt sich der Dimethylglyoximkomplex noch abscheiden.

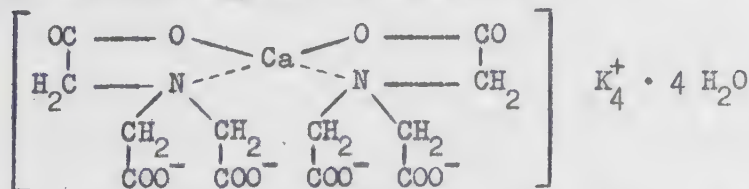
Ionen mit Edelgasstruktur zeigen eine sehr starke Steigerung des Komplexbildungsvermögens mit Iminodiacetaten im Vergleich zu den Aminkomplexen. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle bildet Calcium die stabilsten Komplexe, an zweiter Stelle steht meist der Magnesiumkomplex. Die Mg-Komplexe der Uramildiessigsäure VI und der Iminodiessigsäure II sind jedoch stabiler als ihre Ca-Komplexe. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass im Falle der Aminomalonsäurediessigsäure IV und der Anilindiessig-

säure-o-sulfosäure das Barium' stabilere Komplexe bildet als das Magnesium. Nachfolgende Tabelle gibt eine orientierende Uebersicht der Reihenfolge der Stabilitäten.

	Zunahme der Stabilität					
	Mg	Ca	Sr	Ba		
Iminodiessigsäure	Mg	Ca	Sr	Ba		
Methyliminodiessigsäure	Ca	Mg	Ba			
Nitrilotriessigsäure	Ca	Mg	Sr	Ba	Li	Na
Aminomalonsäurediessigsäure	Ca	Ba	Mg			
Uramildiessigsäure	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na
Anthranilsäurediessigsäure	Ca	Mg	Sr	Ba		
Anilindiessigsäure-o-sulfosäure	Ca	Ba	Sr	Mg		

5. Konstitution der Komplexe.

Es ist bereits oben erwähnt worden, welche Vorstellungen man sich über die Konstitution der Glykokollkomplexe und einiger Aminkomplexe macht. Die Konstitution der Komplexe der Iminodiacetatreihe ist bisher noch wenig untersucht worden. Zweifellos können die Iminodiacetate innere Komplexe bilden, denn sie weisen als Liganden mehrere Koordinationsstellen auf und sind negativ geladen. Ueber die Nitrilotriessigsäure, deren starke Komplexbildung von praktischer Bedeutung ist, liegen in dieser Hinsicht einige Untersuchungen vor. Von besonderem Interesse sind ihre ausserordentlich stabilen Calciumkomplexe, sowie ihre Kupfer- und Nickelkomplexe. Solche wurden von Pfeiffer¹⁴⁾ und Mitarbeitern sowie Brintzinger und Mitarbeitern¹⁵⁾ als Salze isoliert und in der Literatur beschrieben. Einem der u.a. von Pfeiffer und Offermann¹⁴⁾ dargestellten Komplexsalz der Zusammensetzung $\{K_4[CaX_2] \cdot 4H_2O\}$ schreiben die Autoren folgende Konstitution zu:



Sie lassen dabei die Möglichkeit offen, dass sich wegen der grossen Affinität des Calciums zum Sauerstoff auch noch die Gruppen COO^- wenigstens zum Teil an der Komplexbildung beteiligen und glauben, dass sich so vielleicht die grosse Stabilität der Calciumkomplexe erkläre.

Eine analoge Formulierung wenden die Autoren für den entsprechenden Natrium-Kupferkomplex an, dessen Stabilität etwa von der Grössenordnung des Glykokoll-

Kupferkomplexes sein soll.

Klemm und Raddatz ¹⁶⁾ haben Komplexsalze der Nitrilotriessigsäure mit Nickel auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Innerkomplexe Nickel-salze sind meist diamagnetisch, so z.B. die Nickelkomplexe des Diacetyldioxims. Die Nickel-Nitrilotriacetate sind aber paramagnetisch und müssen deshalb entweder tetraëdrische Durchdringungskomplexe (kovalente Komplexe) oder normale (elektrostatische) Komplexe sein, d.h. zu den nur lose zusammengehaltenen Nickelkomplexen gehören. Magnetisch lässt sich nicht entscheiden, welchen dieser beiden Verbindungstypen die Komplexe der Nitrilotriessigsäure angehören.

B. Praktischer Teil.

1. Präparate.

Iminodiessigsäure.

Literatur: W. Heintz, A 149, 88 (1869). Vergl. auch Delépine, C. r. 183, 60 (1926)

Nitrilotriessigsäure (20 gr.) und Salzsäure (20 ccm 36 %ig) wurden 20 std. lang im Einschlussrohr auf 160° erhitzt. Nach beendeter Reaktion enthält das Rohr eine dunkel gefärbte Flüssigkeit neben einer erheblichen Menge farbloser Kristalle. Diese bestehen aus dem Hydrochlorid der Iminodiessigsäure. Sie wurden vorerst aus Wasser umkristallisiert. In die wässrige konzentrierte Lösung des gereinigten Salzes gibt man feste Natronlauge bis pH ca. 2. Beim Stehen der Lösung scheidet sich dann ziemlich reine Iminodiessigsäure aus, die noch einige Male aus Wasser umkristallisiert werden muss. Das ermittelte Äquivalentgewicht dieses Produkts stimmt mit dem theoretischen überein.

Methyliminodiessigsäure.

Literatur: Vergl. Eschweiler, A 279, 39 (1894)

65 gr. Chloressigsäure wurden mit einer Lösung von 10 gr. Methylamin in 50 ccm Wasser zusammengegeben. Dann wurden 270 ccm Kalilauge 5n in kleinen Portionen nach und nach eingetragen, sodass die Mischung ständig ein pH von etwa 10 aufwies. Nach beendeter Reaktion wurde sie auf etwa 100 ccm eingeeengt und erkalten gelassen. Dabei scheidet sich Kaliumchlorid aus, welches abfiltriert wird. Zum Filtrat gibt man 330 ccm Perchlorsäure 20 %ig und trennt vom ausfallenden Kaliumperchlorat ab. Hierauf dampft man im Vacuum auf etwa 50 ccm ein, wobei sich Kristalle der Methyliminodiessigsäure ausscheiden. Diese wurden zwei Mal aus Wasser umkristallisiert. Die Reinheit des so gewonnenen Produkts wurde durch Bestimmung des Äquivalentgewichts gegenüber Alkali erwiesen.

Aminomalonsäure.

Literatur: Conrad und Reinbach, B 35, 1816 (1902)
Lutz, B 35, 2549 (1902)

Brommalonsäure (1 Mol) wird in wenig Methanol gelöst und unter Kühlung eine Lösung von mindestens 3 Mol Ammoniak in Methanol hinzugegeben. Das sich ausscheidende

Ammoniumsalzgemisch wird mit wenig Wasser eben gelöst und das überschüssige Ammoniak durch leichtes Erwärmen verjagt, wobei die Temperatur nicht über 45° steigen darf. Es fällt ein Gemenge von Ammoniumbromid und Ammoniumaminomalonat aus, das sich durch wiederholte Extraktion mit Methanol trennen lässt. Aus den vereinigten Auszügen fällt man das Bleisalz der Aminomalonsäure, zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff, und dunstet die so erhaltene Lösung der Säure im Vacuum über konz. Schwefelsäure ein. Es bilden sich grosse farblose Prismen. Zur Reinigung werden sie aus ihrer wässerigen Lösung mit Alkohol ausgefällt. Die Bestimmung des Aequivalentgewichts ergab den theoretischen Wert 120. Der Zersetzungspunkt der Substanz lag jedoch weit unterhalb dem in der Literatur angegebenen Wert von 109° . Die Aminomalonsäure wurde daher noch auf einem andern Wege dargestellt.

24 gr. Brommalonester wurden in 100 ccm Aethanol gelöst und unter Kühlung mit 100 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Aethanol versetzt. Es entsteht ein Kristallbrei, der nach längerem Stehn (14 std.) und nach Zugabe von 60 ccm 5n Natronlauge auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniak- und Aethanolgeruches eingedampft wurde. Die erhaltene braunrote Lösung wurde ein wenig verdünnt, kurz mit Aktivkohle aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Salzsäure (0,2 Mol) angesäuert. Die gebildeten Kristalle wurden durch mehrmaliges Ausfällen mit Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung schliesslich völlig farblos erhalten. Sie zeigten genau die gleichen Eigenschaften wie die nach dem ersten Verfahren dargestellten.

Aminomalonsäurediessigsäure.

14,3 gr. Iminodiessigsäure wurden in 20 ccm Natronlauge 5n gelöst, dann wurde unter intensivem Rühren langsam 24 gr. Brommalonester und weitere 10 ccm Natronlauge 5n zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbad erwärmt und durch wiederholte Zugabe von Natronlauge auf pH 10 gehalten. Die Gesamtmenge der zugegebenen Natronlauge 5n betrug 100 ccm. Die Flüssigkeit wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad gehalten und nach dem Erkalten durch Zugabe von Salzsäure konz. auf pH 7 gebracht. Dann wurden durch fraktionierte Fällung mit Alkohol erst die entstandenen Natriumhalogenide und dann das Reaktionsprodukt, dieses in öligor Form, abgeschieden und getrennt. Das Oel wurde wiederholt mit absolutem Alkohol und Aether ausgeschüttelt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, von weiterhin noch ausfallendem Kochsalz abgetrennt

und schliesslich am Hochvacuum unter leichtem Erwärmen vollkommen entwässert. Es entsteht ein amorpher, weisser Körper, der sehr hygroskopisch ist. Die weitere Reinigung scheiterte an der ausserordentlich grossen Löslichkeit dieses Produkts in Wasser. Es handelt sich um das Trinatriumsalz der Aminomalonsäurediessigsäure, wie weiter unten (s. S. 31) in anderem Zusammenhang bewiesen wird, das auf diese Art bis zu 85 % angereichert werden konnte. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch (pH = 8). Nach der gleichen Methode wurden auch angereicherte Präparate des Trikaliumsalzes gewonnen.

Nitrilotriessigsäure.

Literatur: Vergl. Lüddecke, A 147, 272 (1867).
Eschweiler, A 278, 233 (1893). Polstorff, B 45,
1906 (1912).

Da die Ausbeute der Literaturmethoden nicht befriedigte, wurde schliesslich folgender Weg zur Darstellung der Nitrilotriessigsäure eingeschlagen: 1 Mol Chloressigsäure, 2,4 Mol Natriumbikarbonat und 0,33 Mol Ammoniak werden 5 std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure bis pH = 2 an und lässt unter Kühlung einige Zeit stehen. Die ausgeschiedene Nitrilotriessigsäure wird abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte eingedampft, wobei nochmals eine kleine Fraktion der Säure gewonnen wird. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser. Das Äquivalentgewicht dieses Produkts hatte den Wert 191.

Anilindiessigsäure.

Literatur: Vorländer, B 34, 1647 (1901). Mai, B 35,
580 (1902).

Man erwärmt eine Lösung von 42 gr. Chloressigsäure und 115 gr. Kristallsoda in 150 ccm Wasser mit 45 gr. Anilinoessigsäure bis zur Lösung der letzteren, erhitzt dann drei bis vier std. im siedenden Wasserbad und übersättigt die erhaltene Flüssigkeit mit ca. 25 ccm Salzsäure konz. Die ausfallende Anilindiessigsäure wird aus Wasser umkristallisiert. Die Lösung darf nicht gekocht werden.

Anilinoessigsäure-o-carbonsäure.

Literatur: Maithner, M 9, 728 (1888).

1 Mol Anthranilsäure und 1 Mol Chloressigsäure werden in 3 Mol Natronlauge ca. 10n gelöst und 2 std. auf

dem Wasserbad erhitzt. Man lässt erkalten und säuert mit Essigsäure an. Das ausfallende Produkt wurde gereinigt durch Lösen in einer Natriumbikarbonatlösung unter Zugabe von wenig Tierkohle und nachherigem kurzem Aufkochen. Nach dem Filtrieren fällt man aus dem Filtrat neuerdings mit Essigsäure und wiederholt bis zur völligen Reinigung.

Anthranilsäure-N,N-diessigsäure.

Literatur: Jackson, J. chem. Soc. 1928, 579 (1928).

200 gr. Kristallsoda, 60 gr. Anthranilsäure und 100 gr. Chloressigsäure werden in 1 Liter Wasser gelöst und 8 std. gekocht, und zwar in der Weise, dass die Lösung durch langsames Zugeben der Soda immer gerade alkalisch bleibt. Nach Abkühlung der tiefgrünen Flüssigkeit wird sie mit 70 ccm Schwefelsäure 50%ig behandelt, der Niederschlag abfiltriert und weitere 30 ccm Säure zugegeben. Der neuerdings entstehende Niederschlag wird zusammen mit dem ersten aus ca. 400 ccm Wasser umkristallisiert. In den Filtraten bleibt Anilinoessigsäure-o-carbonsäure zurück, die bei nochmaliger Behandlung mit Chloressigsäure eine weitere kleine Ausbeute des gesuchten Produkts ergibt.

Anilindiessigsäure-m-carbonsäure.

0,4 Mol m-Aminobenzoesäure und 1 Mol Chloressigsäure werden nacheinander in eine Lösung von 1 Mol Natriumbikarbonat gebracht und vier std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an. das dabei ausfallende Produkt wird zwei-bis dreimal auf die folgende Weise gereinigt: Man kristallisiert um aus 2n Salzsäure, wobei nur leicht erwärmt wird. Der Niederschlag wird gut mit Wasser gewaschen und in wenig Alkohol in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man ca. die 4-fache Menge Wasser hinzu, wobei ein weisser, voluminöser Niederschlag entsteht. Das Äquivalentgewicht dieser bei 100° getrockneten Substanz gegenüber Alkali ist 259. (ber. 253)

Anilinoessigsäure-p-carbonsäure.

Literatur: Mauthner, M 11, 380 (1890).

1 Mol p-Aminobenzoesäure und 1 Mol Chloressigsäure werden in 3 Mol Natronlauge ca. 10 n gelöst und 2 std. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure angesäuert. Das ausfallende Produkt wird gereinigt durch Lösen in einer Natriumbikarbonatlösung, Zugabe von wenig Tierkohle, und nachheriges kurzes Aufkochen. Aus

dem Filtrat fällt man wieder durch Zugabe von Essigsäure und wiederholt dieses Verfahren bis zur vollständigen Reinigung. Das ermittelte Aequivalentgewicht 195 entspricht dem theoretischen Wert.

Anilindiessigsäure-p-carbonsäure.

0,75 Mol p-Aminobenzoesäure und 2 Mol Chlor-essigsäure werden in eine Lösung von 2 Mol Natriumbikarbonat gebracht und vier Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten säuert man die Lösung an. Der aus Nadeln bestehende Niederschlag wird aus Wasser unkristallisiert. Aequivalentgewicht Vacuumtrocken 100°: gef. 257, ber. 253

Anilinoessigsäure-o-sulfosäure.

1 Mol Orthanilsäure und 2 Mol Chloressigsäure werden in eine Lösung von 2 Mol Magnesiumcarbonat eingebracht und ca. 4 std. am Rückfluss gekocht. Man säuert an bis pH = 3 und gibt Kaliumchlorid hinzu. Es fällt ein Salz aus, das sich aus Kaliumchloridlösung unkristallisieren lässt. Es handelt sich um das Monokaliumsalz der Säure. Aequivalentgewicht der am Vacuum bei 100° getrockneten Substanz gef. 272 (ber. 270).

Anilindiessigsäure-o-sulfosäure.

0,1 Mol Orthanilsäure werden in 20 ccm Natronlauge 5n gelöst, ebenso 0,4 Mol Chloressigsäure in 80 ccm NaOH 5n. Man gibt beide Lösungen zusammen und erhitzt zum Sieden, wobei im Verlauf von 2 std. nochmals 80 ccm NaOH 5n eingetragen werden (pH 8-9). Dann dampft man auf dem Wasserbad auf etwa 75 ccm ein, wobei Kochsalz ausfällt. Dieses wird abfiltriert, zum Filtrat 20 ccm Eisessig hinzugegeben und mit Alkohol abs. gefällt. Es entsteht ein Öl, das in 50 ccm Eisessig aufgenommen und wieder filtriert wird. Beim erneuten Füllen mit Alkohol abs. entsteht eine Paste, die abermals in Eisessig gelöst wird, wobei ein kristalliner Rückstand bleibt. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat wieder mit Alkohol abs. versetzt. Dabei wurde ein Niederschlag von 13 gr. erhalten. Dieser wird im Vacuum getrocknet, in ganz wenig Wasser gelöst, und sehr starke CO₂-freie Natronlauge zugetropft bis zur Rötung von Phenolphthalein. Bei Zugabe von Alkohol entsteht ein dichter kristalliner Niederschlag, der rasch filtriert und im Exsiccator aufbewahrt werden muss, da er sehr hygroskopisch ist. Die Reinheit der Substanz konnte aus diesem Grunde nicht durch Elementaranalyse oder Bestimmung des Aequivalentgewichts erwiesen werden. Die Einheitlichkeit

geht aber aus der Form der Neutralisationskurve und den der Theorie entsprechenden Indexpotentialen von 28 MV im Puffergebiet zwischen $\text{pH} = 6$ und $\text{pH} = 8$ hervor.

Anilindiessigsäure-m-Sulfosäure.

1 Mol m-Aminobenzolsulfonsäure und 2,5 Mol Chloressigsäure werden nacheinander in eine Lösung von mindestens 2,5 Mol Natriumbikarbonat in Wasser eingebracht und kurze Zeit gekocht. Beim Ansäuern wird ein Salz erhalten, das aus einer Lösung von Natriumchlorid sehr gut umkristallisiert werden kann. Es handelt sich um das Dinatriumsalz der Säure. Äquivalentgewicht der im Vacuum bei 100° getrockneten Substanz gef. 338 (ber. 333).

Anilinoessigsäure-p-Sulfosäure.

1 Mol Sulfanilsäure und 2 Mol Chloressigsäure werden nacheinander in eine Lösung von 2 Mol Magnesiumcarbonat in Wasser eingebracht. Man kocht vier std. am Rückfluss und säuert nach dem Erkalten an bis $\text{pH} = 3$. Dann gibt man Kaliumchlorid hinzu. Es fällt ein Salz aus, das sich aus Kaliumchloridlösung gut umkristallisieren lässt. Seine wässrige Lösung reagiert sauer, $\text{pH} = 3,9$. Es handelt sich um das Monokaliumsalz der Säure. Äquivalentgewicht der im Vacuum bei 100° getrockneten Substanz gef. 273 (ber. 269).

Anilindiessigsäure-p-Sulfosäure.

1 Mol p-Aminobenzolsulfonsäure wird in der äquivalenten Menge Natronlauge ca. 5n gelöst, ebenso 4 Mol Chloressigsäure. Man gibt beide Lösungen zusammen und erhitzt zum Sieden, wobei man ständig alkalisch hält durch Zugabe von Natronlauge 5n und so insgesamt nochmals 4 Mol Natronlauge im Verlauf von ca. $1\frac{1}{2}$ std. zugibt. Man dampft hierauf ein auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation und lässt erkalten. Der erhaltene Kristallbrei wird abgepresst, das Filtrat wird eingedampft und erst durch fraktionierte Kristallisation von Kochsalz befreit, worauf sich noch eine zusätzliche Ausbeute erhalten lässt. Das kristalline Produkt löst sich sehr leicht in Wasser und kann durch Ausfällen mit Alkohol aus seiner wässrigen Lösung gereinigt werden. Es handelt sich um das Trinatriumsalz der Säure. Äquivalentgewicht der trockenen Substanz (Vacuum 100°) gef. 358 (ber. 355).

Uramildiessigsäure.

1 Mol Uramil wird in 0,5 Mol Natronlauge 5n

gelöst, ferner werden 3 Mol Chloressigsäure mit Natronlauge neutralisiert. Man bringt beide Lösungen nacheinander in 1 Liter Wasser und erhitzt zum Sieden. Dann gibt man in kleinen Portionen nach und nach insgesamt noch weitere 300 ccm Natronlauge 5n hinzu und hält noch etwa 10 Min. auf dem Siedepunkt. Nach dem Abkühlen säuert man mit 300 ccm Salzsäure 10n an und kühlt mit Eis. Die ausfallenden Kristalle werden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und im Vacuum bei 100° getrocknet. Äquivalentgewicht gef. 279 (ber. 277 für das Monohydrat). Das Wasser wird auch im Vacuum nicht abgegeben.

Salze der Nitrilotriessigsäure.

Mononitrilocalciat $\{HCaX \cdot H_2O\}$ (X = Nitrilotriacetat, im Folgenden als "Nitrilo" bezeichnet). 6 gr. Nitrilotriessigsäure und 3,5 gr. $CaCO_3$ wurden in Lösung gebracht, und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert. Plättchen, getrocknet im Vacuum bei 100°. Analyse: Ca gef. 16,45 % (ber. 16,20 %).

Natrium-nitrilocalciat $\{NaCaX \cdot H_2O\}$. 6 gr. (3/100 Mol) Nitrilotriessigsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst und dazu 2 gr. $CaCO_3$ gegeben, dann eine std. lang gekocht und filtriert. Es gingen dabei 1,6 gr. $CaCO_3$ in Lösung. Das Filtrat hat pH etwa 4. Dazu wurden 2 gr. Natriumchlorid und 10 ccm Ammoniak 25 %ig gegeben und längere Zeit stehen gelassen. Es entstand ein feinkristalliner Niederschlag, schwer in Wasser löslich. Getrocknet im Vacuum bei 100°. Analyse: gef. Na 8,65 %, Ca 15,00 % (ber. Na 8,54 %, Ca 14,88 %).

Kalium-nitrilocalciat $\{KCaX \cdot H_2O\}$. 6 gr. Nitrilotriessigsäure und 4 gr. $CaCO_3$ werden nacheinander in 200 ccm siedendes Wasser gebracht (pH etwa 4) und 1 std. gekocht. Dann gibt man 3/100 Mole Kalilauge hinzu (pH etwa 9) und filtriert die nur leicht trübe Lösung heiss. Darauf gibt man sofort Alkohol zu, wobei sich langsam ein sehr feiner Niederschlag bildet, der am besten abgeschleudert wird. Reinigung durch Umfällen mit Alkohol aus Wasser und nachherige Trocknung im Vacuum bei 100°. Analyse: Gef. K 14,2 %, Ca 14,5 % (ber. K 15,2 %, Ca 14,5 %).

Kalium-nitrilomagnesiats $\{KMgX \cdot H_2O\}$. 2 gr. Nitrilotriessigsäure werden in 20 ccm Wasser gelöst und ein Ueberschuss von bas. Magnesiumcarbonat hinzugegeben. Nach längerem Kochen wird filtriert und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wobei das Salz $\{Mg_3X_2\}$ als Oel ausfällt. Dieses wird abgetrennt und zu einer Lösung von 1 gr. Nitrilotriessigsäure in 15 ccm Kalilauge ln zugegeben. Die Mischung

wird auf 10 ccm eingedampft und dann Alkohol zugegeben, wobei Nadeln ausfallen. Diese werden umkristallisiert aus Wasser, worin sie sich mit alkalischer Reaktion $\text{pH} = 9$ leicht lösen. Getrocknet bei 100° im Vacuum. Analyse: Gef. K 14,8 %, Mg 9,5 %, X 70,0 %. (ber. K 15,2 % Mg 9,5 % X 70,8 %).

Natrium-nitrilomagnesiats $\{\text{NaMgX} \cdot \text{H}_2\text{O}\}$. Die Darstellung erfolgt auf die gleiche Weise wie für das Kalium-nitrilomagnesiats beschrieben wurde, wobei $\{\text{Mg}_3\text{X}_2\}$ mit dem Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure gemischt wird. Nadeln, die aus wenig Wasser mit Alkohol umkristallisiert werden können. Getrocknet im Vacuum bei 100° . Analyse: Gef. Na 9,10 %, Mg 9,45 %, X 75,0 % (ber. Na 9,17 %, Mg 9,70 % X 75,2 %).

Salze der Uramil-7,7-diessigsäure.

Kalium-uramildiacetatocalciats $\{\text{K}[\text{CaC}_8\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_3]\}$. In einer Lösung von 2,7 gr. Uramildiessigsäure in wenig Wasser werden 1,5 gr. Marmor aufgelöst und nachher eingeeengt. Bei Zugabe von Alkohol fällt das Tricalciumsalz der Uramildiessigsäure als Oel aus. Durch Eindunsten im Vacuum erhält man ein festes Pulver. 1 gr. dieses Salzes wird zu einer Lösung von 0,46 gr. Trikaliumsalz der Uramildiessigsäure gegeben, und das Gemisch auf dem Wasserbad eingeeengt. Bei Zugabe von Alkohol scheidet sich wiederum ein Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrt und aus wenig Wasser-Alkoholgemisch umkristallisiert werden kann. Farblose Nadeln, äusserst leicht löslich in Wasser. Getrocknet im Vacuum bei 100° . Analyse: Gef. K 11,8 %, Ca 11,9 % (ber. K 11,66 % Ca 11,94 %).

Natrium-uramildiacetatocalciats konnte nur als Oel erhalten werden.

Die Magnesiate sind ebenfalls von einer ausserordentlich grossen Löslichkeit.

2. Messungen.

a) Messmethode.

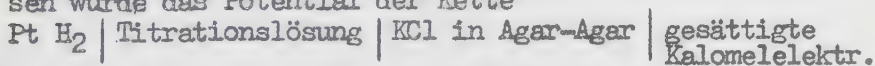
Schon oben (S. 4 ff.) ist darauf hingewiesen worden, dass sich die Komplexgleichgewichte relativ leicht aufklären lassen, wenn die gleichzeitig mit dem Komplexbildungsvorgang ablaufenden Aciditätsvorgänge bekannt sind. Erst ihre Kenntnis ermöglicht Aussagen über den Ablauf und die Stufenzahl des Komplexbildungsvorgangs, über die Stabilität der dabei gebildeten Komplexe und erlaubt die

Berechnung der Komplexbildungskonstanten für die einzelnen Stufen. Für die Berechnung der Aciditäts- und Komplexbildungskonstanten wurden Neutralisationskurven aufgenommen und zwar

- a) der reinen Säure
- b) der Säure bei Gegenwart von überschüssigen Metallionen
- c) der Säure im Ueberschuss bei Gegenwart von Metallionen.

Nebenstehend sind einige der so erhaltenen Kurven angeführt. Dabei wurden auf der Abszisse der Neutralisationsgrad α = Anzahl der Äquivalente Base pro Formelgewicht titrierte Säure, und auf der Ordinate die errechneten pH-Werte aufgetragen.

Die Kurven wurden durch Titration mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode erhalten, wobei eine gesättigte Kalomelektrode als Vergleichselektrode diente. Gemessen wurde das Potential der Kette



in einem Raumthermostat bei 20° 17). Die Berechnung der pH-Werte erfolgte nach der Gleichung

$$\text{pH} = \frac{E - E_0}{0,0581} \quad (20^\circ)$$

Der Wert E_0 setzt sich zusammen aus dem Einzelpotential der Vergleichselektrode und den verschiedenen Grenzflächenpotentialen. Er wurde empirisch ermittelt durch häufige Aufnahme der Neutralisationskurven von Benzoesäure und Essigsäure. Die thermodynamische Aciditätskonstante von Essigsäure ist genau bekannt und hat nach Harned und Ehlers 18) den Wert von $\log K = 4,756$. Für die Berechnungen wurde als E_0 der Mittelwert aller dieser Messungen angenommen, welcher mit $E_0 = 0,2442$ in guter Uebereinstimmung mit dem von Mc Junes 19) ermittelten Potential der gesättigten Kalomelektrode von 0,2447 V ist.

Als Masslösung bei der Titration wurde ursprünglich kohlenoxydfreie Natronlauge 0,1n verwendet. Aus dem Verlauf der erhaltenen Neutralisationskurven konnte aber geschlossen werden, dass einige der untersuchten Amino-carbonsäuren mit Sicherheit, andere wahrscheinlich, sogar mit Alkalimetallen stabile Komplexe bilden können. Um nun solche Neutralisationskurven zu erhalten, die nicht durch Komplexbildung mit einem Kation gestört sind, wurden die Titrationen später mit Tetramethylammoniumhydroxyd 0,1n ausgeführt. Eine Komplexbildung mit dem Ion $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ ist ja kaum denkbar. Die Masslösung wurde erhalten durch Schütteln von 0,1n Tetramethylammoniumbromid mit Silberoxyd. Von Vorteil ist, dass sie sich leichter kohlendioxyd-

frei gewinnen lässt als Alkalihydroxyd. Der Titer bleibt über längere Zeit vollkommen konstant.

Alle Messungen wurden für jede einzelne Säure immer mit gleicher Einwaage durchgeführt, ebenso war die Konzentration aller zum Studium der Komplexbildung zugesetzten Metallsalze immer dieselbe. Alle Lösungen wurden mit kohlendioxidfreiem Wasser hergestellt und die Titration erfolgte unter Ausschluss von Kohlendioxid.

Die Messungen können folgendermassen ausgeführt werden: Man titriert zuerst die reine Säure und gibt dann die der verbrauchten Menge Base äquivalente Menge Salzsäure hinzu. Dann wird Metallsalz zugesetzt und wieder genau wie zuerst titriert. Für die Titration bei Gegenwart anderer Metallsalze verwendet man eine gleich grosse Einwaage der komplexbildenden Säure, setzt direkt Metallsalz hinzu und titriert nur noch das Komplexbgemisch. Auf diese Weise erhält man direkt vergleichbare Neutralisationskurven. Auch hat der Salzfehler für alle Kurven praktisch den gleichen Wert.

3. Auswertung der Neutralisationskurven.

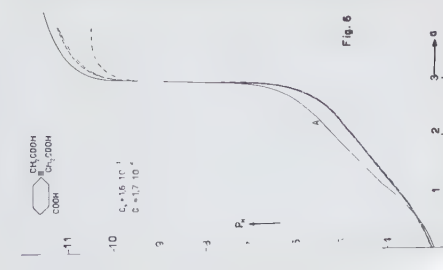
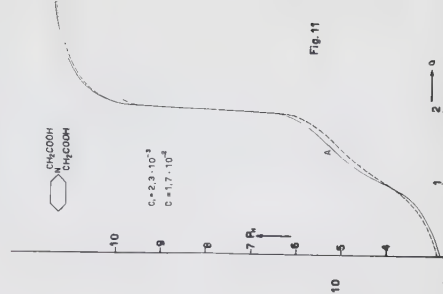
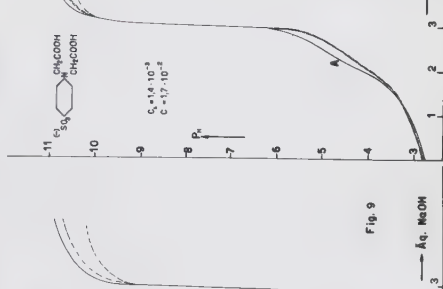
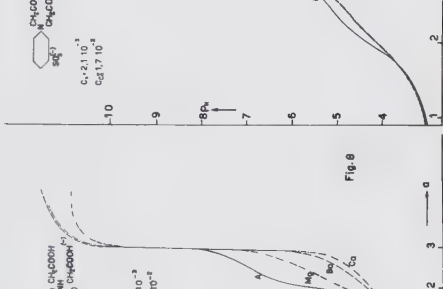
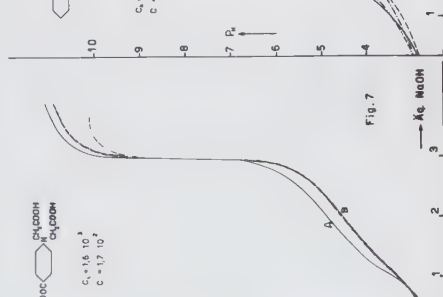
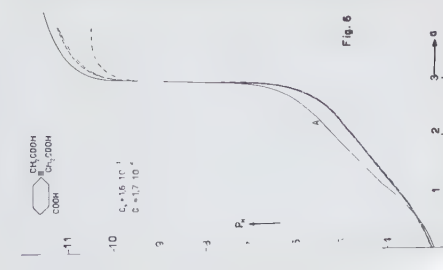
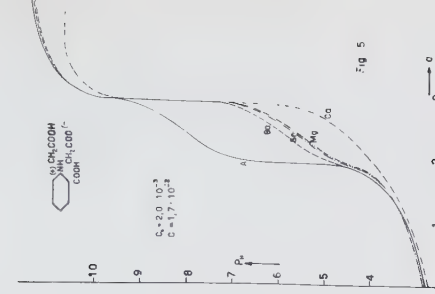
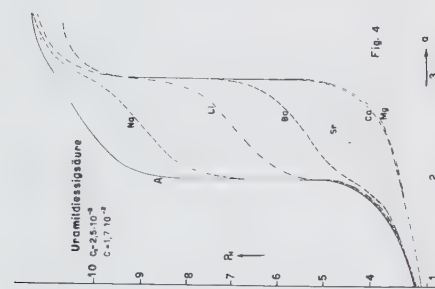
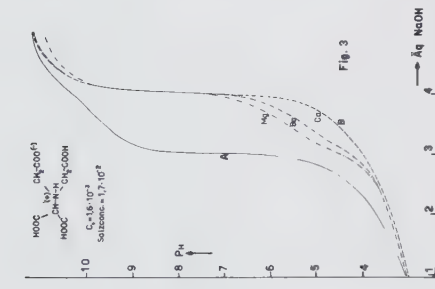
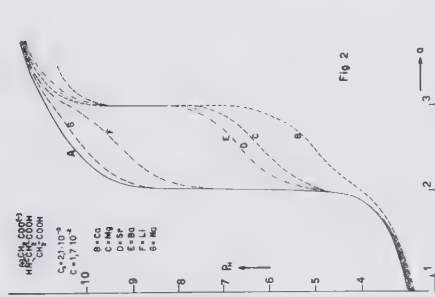
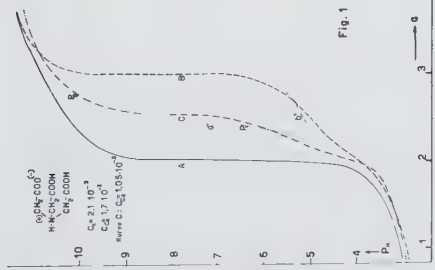
a) Berechnung der Aciditätskonstanten.

Die pK -Werte der zweibasischen Säuren, nämlich der Iminodiessigsäure, Methyliminodiessigsäure und Aminomalonsäure wurden aus ihren Neutralisationskurven unter Verwendung der errechneten pH-Werte für je drei Abszissenpunkte für pK_1 und pK_2 ermittelt. Die Berechnung erfolgte nach der Nernst'schen Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Base})}{(\text{Säure})}$$

wobei "Base" und "Säure" das jeweils korrespondierende Säure-Basenpaar im Sinne von Brönsted bedeuten. Die Ionenaktivitäten wurden mit Hilfe des Debeye-Hückel'schen Grenzwegesetzes aus den immer sehr angenähert bekannten ionalen Stärken erhalten.

Zur Berechnung der pK -Werte derjenigen Säuren, welche zwei saure Stufen haben die sich überlappen, wie Nitrilotriessigsäure, Uramildiessigsäure, Anilindiessigsäure-o-carbonsäure und Aminomalonsäurediessigsäure muss ein anderer Weg eingeschlagen werden. Auch hier liegt der Rechnung die Neutralisationskurve der reinen Säure zugrunde, indem aus den Messwerten zu jeder Stufe für mindestens zwei Abszissenpunkte a die zugehörigen pH-Werte ermittelt



wurden. Für die Berechnung von pK_1 und pK_2 wurden dann die folgenden sechs Gleichungen angewendet, die für jeden Punkt der Neutralisationskurven der Säuren zwischen den Punkten $a = 0$ und $a = 2$ gelten:

$$\text{I.} \quad [\text{H}_3\text{X}] + [\text{H}_2\text{X}'] + [\text{HX}'''] = c_s \quad \text{VI.} \quad \log f_2 = 4 \cdot \log f_1$$

$$\text{II.} \quad [\text{H}_2\text{X}'] + 2[\text{HX}'''] = \frac{(\text{H}^{\circ})}{f_1} + a \cdot c_s$$

$$\text{III.} \quad \frac{[\text{H}_2\text{X}']}{[\text{H}_3\text{X}]} = \frac{K_1}{(\text{H}^{\circ}) \cdot f_1} \quad \text{IV.} \quad \frac{[\text{HX}''']}{[\text{H}_2\text{X}']} = \frac{K_2 \cdot f_1}{(\text{H}^{\circ}) \cdot f_2}$$

$$\text{V.} \quad -\log f_1 = 0,354 \sqrt{2[\text{H}_2\text{X}'] + 6[\text{HX}''']}$$

Dabei bedeuten c_s = Säurekonzentration; a = Neutralisationsgrad, Anzahl der Äquivalente zugegebener Base pro Formelgewicht Säure; f_1 , f_2 = Aktivitätskoeffizienten für ein- und zweiwertige Ionen. Für jeden Punkt a ergeben sich somit sechs Unbekannte, nämlich die Konzentrationen $[\text{H}_3\text{X}]$, $[\text{H}_2\text{X}']$ und $[\text{HX}''']$, ferner f_1 und f_2 und die Konstanten K_1 und K_2 . Diese wurden durch Näherungsmethoden ermittelt, indem zuerst aus der für den Punkt $a = 0$ angenähert bekannten ionalen Stärke ein erster angenäherter Wert des Aktivitätskoeffizienten f_1 gewonnen wurde. Damit lässt sich aus den Gleichungen I, II und III bei Vernachlässigung von $[\text{HX}''']$ ein erster vorläufiger Wert von K_1 berechnen. Dieser gestattet durch Anwendung auf einen andern Punkt zwischen $a = 0$ und $a = 1$, z.B. $a = 1$, unter Verwendung obiger sechs Gleichungen die Berechnung vorläufiger Werte der ionalen Stärke, der Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 in diesem Punkt, und schliesslich die Ermittlung eines vorläufigen Werts für K_2 selbst. Damit geht man wieder zurück zu Punkt $a = 0$ und gewinnt nun $[\text{HX}''']$ und f_2 in diesem Punkt, womit sich ein verbesserter Wert von K_1 errechnen lässt. Dieser wird wiederum auf den Punkt $a = 1$ angewendet usw. Das Verfahren wird solange wiederholt, bis die gewonnenen Werte für K_1 und K_2 in beiden Punkten die Gleichungen erfüllen. Ihre Gültigkeit wird dann noch an weiteren Punkten der Kurve geprüft.

Die Berechnung von pK_3 der vorstehend genannten Säuren erfolgte aus pH-Werten von Abszissenpunkten zwischen $a = 2$ und $a = 3$. Die ionale Stärke ist hier in der Regel bekannt, sodass sich die Aktivitätskoeffizienten f_1 , f_2 und f_3 für ein-, zwei- und dreiwertige Ionen mit genügender

Genauigkeit nach dem Debye-Hückel'schen Grenzesetz berechnen lassen. Die Hydroxylionenkonzentration erhält man dann mit Hilfe von f_1 aus den pH-Werten. Zur Ermittlung von pK_3 stehen somit folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$I. [HX'''] + [X'''] = c_s \quad II. [X'''] + [OH'] = (a - 2) \cdot c_s$$

$$III. \frac{K_3 \cdot f_2}{(H') f_3} = \frac{[X''']}{[HX''']}$$

$$IV. -\log f_1 = 0,354 \sqrt{6[HX'''] + 12[X''']}$$

$$V. \log f_2 = 4 \cdot \log f_1 \quad VI. \log f_3 = 9 \cdot \log f_1$$

b) Resultate.

1. Iminodiessigsäure.

Die Iminodiessigsäure hat in erster Linie den Charakter einer starken, einprotonigen Säure und lässt sich auch als solche z.B. mit Methylrot titrieren. Das rührt davon her, weil sie ihr erstes Proton zwischen $pH = 3$ und $pH = 4$ abgibt; das zweite Proton hingegen setzt sie erst viel später, nämlich etwa bei $pH = 10$ frei. Der Vergleich der Aciditätskonstanten mit denjenigen der nachfolgenden Säuren lässt vermuten, dass dieses zweite Proton am Stickstoff sitzt und somit diese Säure Betainstruktur aufweist.

Aufgenommen mit Tetramethylammoniumhydroxyd.

$$c_s = 2,8 \cdot 10^{-3} \quad 200$$

a =	0,25	0,5	0,75	1,25	1,5	1,75
pH =	3,17	3,36	3,69	9,30	9,76	10,2
$pK =$	3,00	2,97	2,96	9,88	9,90	9,89

2. Methyliminodiessigsäure.

Hier handelt es sich ebenfalls in erster Linie um eine starke einprotonige Säure, deren pK_1 sogar noch unter dem für Iminodiessigsäure gefundenen liegt. pK_2 hingegen hat einen höheren Wert als bei Iminodiessigsäure. Der Grund dieses Verhaltens liegt, wenn auch hier Betainstruktur angenommen wird, in der stärkeren Bindung des am Stickstoff sitzenden Protons infolge der eingeführten Methylgruppe. Dies würde sich decken mit der Beobachtung, dass Methylamin stärker basisch ist als Ammoniak.

Methyliminodiessigsäure $c_s = 2,35 \cdot 10^{-3}$ 20°
 Aufgenommen mit Tetramethylammoniumhydroxyd.

a =	0,25	0,5	0,75	1,25	1,5	1,75
pH =	3,03	3,27	3,59	9,54	9,98	10,34
pK =	2,77	2,84	2,81	10,20	10,16	10,19

3. Aminomalonsäure.

Auch die Aminomalonsäure ist in erster Linie eine starke einprotonige Säure, jedoch schwächer sauer als die beiden vorhergehenden. Es ist daher nicht so sicher, dass diese Säure Betainstruktur hat. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die Aciditätsverringierung unter Annahme von Betainstruktur darauf zurückzuführen, dass der Einfluss des negativen Carboxylrests hier grösser ist, weil er näher am sauren Proton sitzt als bei der Iminodiessigsäure und der Methyliminodiessigsäure. - Für pK_1 findet sich eine ältere etwas abweichende Angabe in der Literatur mit $pK_1 = 3,11$

Aminomalonsäure $c_s = 2,67 \cdot 10^{-3}$ 20°
 Aufgenommen mit Tetramethylammoniumhydroxyd.

a =	0,25	0,5	0,75	1,25	1,5	1,75
pH =	3,29	3,52	3,87	9,25	9,69	10,07
pK =	3,36	3,32	3,33	9,83	9,83	9,82

4. Nitrilotriessigsäure.

Aus der Kurve A Fig. 1 ist ersichtlich, dass die Säure zwei stark saure Protonen hat, welche die Molekel unterhalb pH = 4 verlassen. Das dritte Proton kann man erst in stark alkalischem Gebiet, oberhalb pH = 10, entfernen. Dieses sitzt offenbar am Zentralstickstoffatom, während die beiden ersten Protonen den Carboxylgruppen angehören. Diese werden durch die Ammoniumgruppe stark acidifiziert und geben darum ihre Protonen leicht ab. Somit würde der Säure ebenfalls Betainstruktur zukommen.

Bei der Titration verhält sich die Nitrilotriessigsäure also trotz ihrer drei Protonen wie eine zweibasische Säure und lässt sich unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmen. Besser und schärfer titriert man sie jedoch mit Hilfe von Methylrot.

Die Werte für pK_1 und pK_2 , welche fast von gleicher Grösse sind, müssen mit Vorsicht aufgenommen werden. Erfahrungsgemäss sollte ihre Differenz viel grösser sein.

ser sein. Diese Abweichung von der Regel lässt sich nicht zwangslos aus der Struktur erklären. Wahrscheinlich ist sie durch die Unzulänglichkeit der Messmethode, d.h. durch die unmöglichkeit der experimentellen oder rechnerischen Elimination der Flüssigkeitspotentiale bedingt. Ferner hat man bei den hier auftretenden pH-Werten mit all den Unzulänglichkeiten zu rechnen, die sich bei der Berechnung der Aciditätskonstanten starker Säuren zeigen.

Nitrilotriessigsäure $c_s = 8,7 \cdot 10^{-4}$ 20°
Aufgenommen mit Tetramethylammoniumhydroxyd.

a =	0	1	2,25	2,5	2,75
pH =	3,075	3,38	9,77	10,27	10,59
p _K =	3,03	3,07	(10,54)	10,70	10,73

5. Aminomalonsäurediessigsäure. Fig. 3, Kurve A

Die Aminomalonsäurediessigsäure konnte nur in Form ihrer Trialkalisalze erhalten werden, deren Reindarstellung jedoch nicht gelang, da sie in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Die freie Säure erleidet sehr leicht Decarboxylierung, ist ebenfalls von ausserordentlich grosser Löslichkeit und konnte nicht abgeschieden werden. Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Produkt, das durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung als dickflüssiges Oel erhalten wurde und beim Trocknen am Hochvacuum schliesslich einen weissen, amorphen, sehr hygroskopischen Körper mit einem Gehalt von max. 85 % an Trinatriumsalz lieferte. Seine Lösung in Wasser reagiert schwach alkalisch, pH = 8. Die damit erhaltenen Neutralisationskurven sind in Fig. 3 wiedergegeben und zeigen, dass die Aminomalonsäurediessigsäure drei Protonen in rascher Folge unterhalb pH = 4,5 abgibt. Das vierte Proton, das auch hier am Stickstoff sitzt, wird erst bei etwa pH = 10 freigesetzt. Eine Berechnung von einwandfreien p_K-Werten dieser Säure ist aus den erhaltenen Messdaten nicht möglich, weil diese ja alle in Gegenwart von Natriumionen erhalten wurden. Für die Aminomalonsäurediessigsäure kann aber mit Sicherheit angenommen werden, dass sie mit Natrium und wahrscheinlich sogar mit Kalium Komplexe bildet. Die ionalen Stärken lassen sich unter diesen Umständen nicht mit der nötigen Genauigkeit ermitteln. Dazu kommt noch, dass die Aktivitätskoeffizienten der vorkommenden hochgeladenen Ionen kaum noch mit einiger Sicherheit berechnet werden können.

Dass es sich bei der vorliegenden Substanz

Aufgenommen mit Natronlauge $c_s = 1,6 \cdot 10^{-3}$ 20°

a =	1,0	1,5	2,0	2,5	3,25	3,5	3,75
pH =	3,0	3,2	3,6	4,1	9,2	9,7	10,1

tatsächlich um ein Salz der Aminomalonsäurediessigsäure handelt, zeigen die folgenden Versuche. Sie wurden ausgeführt mit vier auf gleiche Weise hergestellten Lösungen, nachfolgend mit (1) bis (4) bezeichnet, welche je 0,0598 gr. des erwähnten Produkts enthalten.

(1) Es wurden 5 ccm 0,102n Salzsäure hinzugegeben und anschliessend mit 0,1013n Natronlauge an der Wasserstoffelektrode zurücktitriert. Aus der auf diese Weise erhaltenen Kurve A, Fig. 3 ergibt sich ein Verbrauch von 3,30 ccm Natronlauge bis zum grossen Potentialsprung.

(2) Die mit 5 ccm Salzsäure 0,102n angesäuerte Lösung wird kurze Zeit gekocht und nach dem Abkühlen auf gleiche Weise wie bei (1) titriert. Es ergibt sich ein Verbrauch von 1,60 ccm Natronlauge bis zum grossen Potentialsprung.

(3) Es wurde wiederum mit 5 ccm Salzsäure 0,102n angesäuert, hierauf 2 ccm Calciumchloridlösung 1 Mol/Liter hinzugefügt und wie oben titriert. In diesem Falle wurde die Kurve B, Fig. 3, erhalten mit einem Verbrauch von 5,0 ccm Natronlauge bis zum grossen Potentialsprung.

(4) Nach dem Ansäuern mit 5 ccm Salzsäure 0,102n wurde kurze Zeit gekocht und dann 2 ccm Calciumchloridlösung hinzugefügt. Bei der Titration wurde wie bei (1) 3,30 ccm Natronlauge verbraucht. Die Titrationskurve hatte aber die Form der Kurve B, Fig. 2, wie sie der Titration von Nitrilotriessigsäure bei Gegenwart von überschüssigen Calciumionen erhalten wird. Der Mittelpunkt des Puffergebiets zwischen $a = 3$ und $a = 4$ der gefundenen Kurve liegt bei $pH = 5$, d.h. um 0,7 pH-Einheiten höher als der bei Versuch (3) mit Kurve B, Fig. 3 erhaltene Wert, und entspricht somit der Kurve B, Fig. 2 für Nitrilotriessigsäure.

Aus dem Vergleich der Neutralisationskurven von Versuch (2) mit Versuch (1) ergibt sich, dass das vorliegende Produkt durch Erwärmen in saurer Lösung eine Carboxylgruppe verliert. Da bei Versuch (2) der Verbrauch von Masslösung um $1,7 \cdot 10^{-4}$ Mole geringer ist, muss die gleiche Anzahl Mole Kohlendioxyd entstanden sein. Ebenso muss sich aber die gleiche Menge Nitrilotriessigsäure gebildet haben. Dass tatsächlich Nitrilotriessigsäure entsteht, beweist die Form der Neutralisationskurve von Versuch (4). Die Menge

der gebildeten Nitrilotriessigsäure lässt sich berechnen aus der Differenz der bis zum grossen Potentialsprung verbrauchten Masslösungen von Versuch (2) und (4). Der Mehrverbrauch kann nur davon herrühren, dass ein Proton infolge Komplexbildung freigesetzt worden ist. Es sind $1,7 \cdot 10^{-4}$ Mole Wasserstoffionen entstanden, sodass also die äquivalente Menge Nitrilotriessigsäure in der Lösung vorliegen muss. (s. Reaktionsgleichung (a), S. 37) Diese hat sich gebildet aus der äquivalenten Menge Aminomalonsäurediessigsäure, sodass in der Einwaage von 0,0598 gr. $1,7 \cdot 10^{-4}$ Mole dieser Säure enthalten sind. Da die wässrige Lösung des Produkts annähernd neutral reagiert, kann angenommen werden, dass die Säure in Form ihres Trinatriumsalzes mit dem Formelgewicht 300 vorliegt. Die Rechnung ergibt, dass die Einwaage 85 % dieses Salzes enthält.

Schliesslich wurde 1 gr. dieses angereicherten Produkts mit 3 ccm Salzsäure ca. 1n bis zur beendigten Kohlendioxydentwicklung gekocht und hierauf abgekühlt. Es bildete sich ein feinkristalliner Niederschlag. Durch Ermittlung des Äquivalentgewichts konnte gezeigt werden, dass es sich um Nitrilotriessigsäure handelt.

Es konnte weiter noch auf einem dritten Weg wahrscheinlich gemacht werden, dass die Säure, welche dem beschriebenen Produkt zugrunde liegt, wirklich die Aminomalonsäurediessigsäure ist. Uramildiessigsäure gibt beim Kochen mit konzentrierten wässrigen Alkalien bei 120° Ammoniak ab. Dabei entsteht Aminomalonsäurediessigsäure. Bei Fortsetzung dieser Behandlung verläuft die Reaktion nahezu quantitativ. Konzentriertes Alkali ist offenbar ohne Einfluss auf die Aminomalonsäurediessigsäure. Der Beweis für diesen Reaktionsverlauf kann erbracht werden durch Aufnahme von Neutralisationskurven der angesäuerten und verdünnten Lösung, und zwar ohne und mit Zusatz von Erdalkali. Die Differenz der verbrauchten Masslösungen gestattet wiederum die Gehaltsbestimmung, wie oben gezeigt wurde. Wenn man nun aber die angesäuerte Lösung erwärmt, so entsteht Kohlendioxyd und beim Abkühlen der Lösung scheidet sich Nitrilotriessigsäure aus. Diese wurde durch Bestimmung des Äquivalentgewichts identifiziert.

Diese Methode liefert gleichzeitig den Beweis dafür, dass bei der dargestellten Uramildiessigsäure die beiden Essigsäurereste an demjenigen Stickstoff sitzen, welcher nicht dem Ring angehört.

6. Uramildiessigsäure.

Fig. 4, Kurve A

Auch hier handelt es sich um eine starke, dreibasische Säure, welche ähnlich wie die Nitrilotriessigsäure

die beiden ersten Protonen ungefähr gleichzeitig abgibt. Das dritte Proton ist nur schwach sauer, und verlässt die Molekel erst zwischen $\text{pH} = 9$ und $\text{pH} = 10$ und sitzt offenbar am Stickstoff, der auch die beiden Carboxylreste trägt.

Die Berechnung der Aciditätskonstanten ergibt, dass K_2 etwa acht mal grösser ist als K_1 . Dieses Ergebnis dürfte auch hier, wie bei der Nitrilotriessigsäure, darauf zurückzuführen sein, dass die Flüssigkeitspotentiale nicht mit genügender Genauigkeit ermittelt resp. nicht eliminiert werden können. Für die Uramildiessigsäure kann allerdings noch eine weitere Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Es lässt sich nämlich auch annehmen, dass die beiden ersten Protonen "in einem Schritt" ²¹⁾ abgegeben werden. Ob dieser durchaus mögliche Grenzfall wirklich vorliegt muss aber erst durch weitere Versuche abgeklärt werden.

Uramildiessigsäure $c_s = 1,7 \cdot 10^{-3}$ 20°

Aufgenommen mit Tetramethylammoniumhydroxyd.

a	0	0,5	1,0	1,5	2,25	2,5	2,75
pH	3,05	3,17	3,39	3,70	9,74	10,19	10,55
$\text{pK}_1 = 3,76$		$\text{pK}_2 = 2,86$			$\text{pK}_3 = 10,44$		

7. Anilindiessigsäure-o-carbonsäure. Fig. 5, Kurve A

Diese dreiprotonige Säure gibt die beiden ersten Protonen, nach der Kurve zuschliessen, in rascher Folge bei etwa $\text{pH} = 3$ ab, das dritte Proton erst zwischen $\text{pH} = 7$ und 9. Die Einführung von Phenyl mit o-ständiger Carboxylgruppe in die Iminodiessigsäure erhöht also die Acidität des am Stickstoff sitzenden Protons im Vergleich zu einem eingeführten Acetatrest.

Bei der Berechnung der ersten beiden Aciditätskonstanten nach der oben angegebenen Näherungsmethode konnten die den Gleichungen und der experimentellen Kurve genügenden Werte nicht gefunden werden. Es wurde daher versucht, die Konstanten auf graphischem Wege zu ermitteln, was sowohl für K_1 wie für K_2 negative Zahlen lieferte. Ein solcher Fall ist wohl mathematisch, praktisch jedoch nicht möglich. Die gefundenen pH - Werte müssen daher mit einem wesentlichen Fehler behaftet sein.

Aufgenommen mit Natronlauge. $C_s = 1,96 \cdot 10^{-3}$ 20°

a	0	0,5	1,0	1,5	2,25	2,5	2,75
pH	2,80	2,97	3,01	3,59	7,58	8,10	10,03

Es lässt sich zeigen, dass für die Aciditätskonstanten dann negative Werte gefunden werden, wenn die Titrationskurve zu flach verläuft. Aus den Messwerten für die Anilindiessigsäure-o-carbonsäure ergibt sich, dass z.B. zwischen den Kurvenpunkten mit dem Neutralisationsgrad $a = 0$ und $a = 1$ die Wasserstoffionenaktivität von $1,583 \cdot 10^{-3}$ auf $0,977 \cdot 10^{-3}$ sinkt. Im Grenzfall eines nicht bestandfähigen Ions H_2X' weist die Kurve die geringstmögliche Neigung auf und die Differenz der Aktivitäten hat einen bestimmten Minimalwert. In diesem Falle ist nur mit den Ionen H_3X und HX'' zu rechnen und es gelten daher die Gleichungen

$$[H_3X] + [HX''] = c_s \quad 2[HX''] = a + \frac{(H^*)}{f \cdot c_s}$$

Berücksichtigt man dies im MWG

$$\frac{(H^*)^2 (HX'')}{(H_3X)} = K_1 \cdot K_2$$

und bezeichnet man die Wasserstoffionenaktivität bei $a = 0$ mit $(H^*)_0$ und bei $a = 1$ mit $(H^*)_1$, so ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{(H^*)_0}{(H^*)_1} = 2,10 \quad \text{das nicht kleiner werden kann.}$$

Experimentell wurde aber der Wert 1,62 gefunden, woraus geschlossen werden muss, dass Messfehler bis 0,1 pH-Einheiten wahrscheinlich sind. Die Ursache liegt offenbar in der Inkonstanz der auftretenden Flüssigkeitspotentiale der verwendeten Messanordnung. Trotz häufiger Vergleichstitrationen mit Essigsäure oder Benzoesäure können diese nicht mit genügender Genauigkeit erfasst resp. eliminiert werden. Insbesondere die verwendeten Agar-Agar-Heber scheinen eine ständige Fehlerquelle zu bilden. Die Punkte zwischen $a = 0$ und $a = 1$ liegen nun aber in einem Bereich, in welchem Messfehler einen besonders grossen Einfluss auf das Ergebnis haben, sodass sie, worauf oben schon mehrere Male hingewiesen wurde, keine zuverlässigen Werte für K_1 und K_2 liefern, oder diese überhaupt unbrauchbar sind.

8. Anilindiessigsäure-m-carbonsäure. Fig. 6, Kurve A

9. Anilindiessigsäure-p-carbonsäure. Fig. 7, Kurve A

Um qualitative Vergleiche über den Einfluss der Stellung der Carboxylgruppe im Phenyl auf die Aciditätsverhältnisse und die Komplexbildung zu ermöglichen, sind auch die Neutralisationskurven der m- und der p-Carbonsäuren der Anilindiessigsäure aufgenommen worden. Die

Aciditätskonstanten wurden jedoch nicht berechnet. Bei beiden Säuren ist das wahrscheinlich am Stickstoff sitzende dritte Proton wesentlich saurer geworden im Vergleich zum o-Substitutionsprodukt, denn es wird schon zwischen pH = 5 und pH = 6 freigesetzt. Das zweite Proton hingegen, das etwa bei pH = 4 abgegeben wird, ist weniger sauer, sodass sich hier das zweite und das dritte Puffergebiet überlappen. Diese Effekte sind fast von derselben Grösse für beide Säuren, indem das m-Produkt nur wenig acider ist als das p-Isomere.

Anilindiessigsäure-m-carbonsäure. $c_s = 1,60 \cdot 10^{-3}$ 20°
Aufgenommen mit Natronlauge.

a =	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
pH =	2,87	3,16	3,71	4,41	4,85	5,69

Anilindiessigsäure-p-carbonsäure. $c_s = 1,60 \cdot 10^{-3}$ 20°
Aufgenommen mit Natronlauge.

a =	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
pH =	2,89	3,20	3,90	4,73	5,29	5,90

10. Anilindiessigsäure-o-sulfosäure. Fig. 8, Kurve A

Das erste und zweite Puffergebiet dieser starken dreiprotonigen Säure überlappen sich nicht so stark wie z.B. bei der Nitrilotriessigsäure oder der Uramildieessigsäure. Das erste Proton, als dasjenige einer Sulfosäure, wird sicher unterhalb pH = 1 freigesetzt, und K_1 kann somit nicht angegeben werden. Auch das dritte offenbar am Stickstoff sitzende Proton gibt diese Säure bedeutend früher ab, nämlich schon oberhalb pH = 5. Verglichen mit der Anilindiessigsäure, die ihr am Stickstoff sitzendes Proton schon oberhalb pH = 4 freisetzt, ergibt sich somit eine merkliche Aciditätsverringernug durch die o-Substitution.

Aufgenommen mit Natronlauge $c_s = 1,1 \cdot 10^{-3}$ 20°

a =	0	0,5	1	1,5	2	2,5	2,75
pH =	2,88	3,14	3,48	3,99	5,25	6,61	7,05

p_{K_1} = sehr klein

$p_{K_2} = 3,97$

$p_{K_3} = 6,83$

11. Anilindiessigsäure-m-sulfosäure. Fig. 9, Kurve A

12. Anilindiessigsäure-p-sulfosäure. Fig. 10, Kurve A

Die Neutralisationskurven dieser beiden Säuren sind aufgenommen worden um qualitativ den Einfluss der Stellung einer Sulfogruppe am Phenyl auf die Acidität und die Komplexbildung vergleichen zu können. Die Aciditätskonstanten wurden nicht berechnet.

Das dritte Proton wird bei diesen beiden Säuren schon etwas früher als beim o-Substitutionsprodukt, nämlich bei pH etwa 4,3 abgegeben und ist bei der p-Sulfosäure nur ganz unwesentlich acider als beim m-Isomeren. Ein Vergleich mit der Anilindiessigsäure zeigt, dass beide Säuren ihr wahrscheinlich am Stickstoff sitzendes drittes Proton im gleichen pH-Bereich abgeben wie jene. Die m- und p-ständige Sulfogruppe hat also keinen nennenswerten Einfluss mehr auf seine Acidität.

Anilindiessigsäure-m-Sulfosäure. $c_s = 2,1 \cdot 10^{-3}$.20°
Aufgenommen mit Natronlauge

a =	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,75
pH =	2,8	3,0	3,4	4,3	5,2	5,6

Anilindiessigsäure-p-sulfosäure. $c_s = 1,4 \cdot 10^{-3}$ 20°
Aufgenommen mit Natronlauge

a =	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,75
pH =	2,7	2,9	3,1	3,4	4,2	5,1	5,5

13. Anilindiessigsäure. Fig. 11, Kurve A

Diese zweiprotonige Säure kann als die Grundsubstanz der vorstehend beschriebenen substituierten Anilindiessigsäuren aufgefasst und zum Vergleich der Aciditätsverhältnisse herangezogen werden. Sie kann aber auch aufgefasst werden als eine Iminodiessigsäure, welche am Stickstoff durch Phenyl substituiert ist. Auch bei der Anilindiessigsäure befindet sich das an zweiter Stelle abgegebene Proton wahrscheinlich am Stickstoff und ihr zweites Puffergebiet ist vergleichbar mit dem dritten Puffergebiet ihrer dreiprotonigen Substitutionsprodukte oder mit dem zweiten Puffergebiet der Iminodiessigsäure. Im Vergleich zur Iminodiessigsäure zeigt sich eine sehr starke Acidifizierung dieses zweiten Protons. Die o-Substitution durch eine Carboxyl- oder Sulfogruppe schwächt diesen Effekt wieder etwas ab, wie schon oben gesagt wurde, während m- und p-Substi-

tution durch Carboxyl nur noch eine geringe, durch eine Sulfogruppe aber gar keine Basizitätserhöhung mehr bewirkt. Dies geht deutlich hervor aus einem Vergleich der Messwerte. Die Aciditätskonstanten sind nicht berechnet worden.

Anilindiessigsäure.

$$c_s = 2,3 \cdot 10^{-3} \quad 20^\circ$$

Aufgenommen mit Natronlauge.

a =	0	0,5	1,0	1,5
pH =	2,8	3,1	4,1	5,3

4. Die Ermittlung des Komplexbildungsvorganges.

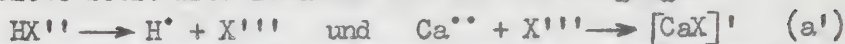
Die Neutralisationskurven, welche bei Gegenwart von Metallsalzen aufgenommen wurden, ermöglichen Angaben über den Komplexbildungsvorgang. Die angewendete Methode soll am Beispiel der Nitrilotriessigsäure gezeigt werden.

Fig. 1, Kurve B zeigt die Neutralisationskurve der Nitrilotriessigsäure aufgenommen nach Zugabe von überschüssigen Calciumionen. Ihr Verlauf im Gebiet der beiden ersten sauren Protonen ist nur unwesentlich verschieden gegenüber Kurve A der reinen Säure. Hingegen verändert der Calciumzusatz das dritte Puffergebiet, das dritte Proton wird nun bereits bei pH = 5 abgegeben. Das lässt sich schon mit einfachen Mitteln zeigen. Gibt man zur neutralen Lösung des Dinatriumsalzes $\{Na_2[HX]\}$ der Nitrilotriessigsäure H_3X , das bei der Neutralisation mit Natronlauge entsteht, einen geeigneten Indikator, z.B. Methylorange, und eine neutral reagierende Lösung von Calciumionen, so ersieht man, dass die Lösung sehr stark sauer wird.

Wie schon oben skizziert wurde, entsteht dieser pH-Abfall dadurch, dass bei Komplexbildung eine Base aus der Lösung verschwindet. In diesem Fall muss es sich um das dreifach geladene Ion X''' handeln, denn nur dieses nimmt an der Komplexbildung teil. Der experimentelle Beweis dafür lässt sich erbringen indem man eine weitere Neutralisationskurve aufnimmt, wobei jedoch nur $\frac{1}{2}$ Mol Calciumchlorid pro Mol Nitrilotriessigsäure zugesetzt wird. Die so gewonnene Kurve C lässt erkennen, dass bei Anwendung von überschüssigem Nitrilotriacetat ein Proton pro Calciumion freigesetzt wird. Wenn aber überschüssiges Calcium vorliegt, so entsteht Kurve B, aus welcher sich ergibt, dass in diesem Fall ein Proton pro Nitrilotriacetation austritt. Der Komplexbildungsvorgang muss daher offenbar nach folgender Gleichung vor sich gehen:

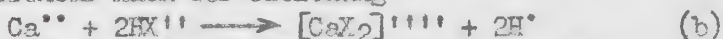


Diese setzt sich zusammen aus den Teilvorgängen

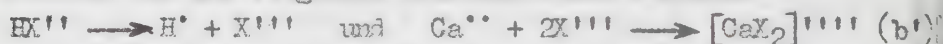


die zwischen $\text{pH} = 5$ bis 6 und den Abszissenpunkten 2 und 3 ablaufen (Kurve B).

Untersuchungen der Nitrilotriessigsäure-Komplexe mit verschiedenen Metallen von Pfeiffer ¹⁴⁾ sowie Brintzinger ¹⁵⁾ und ihren Mitarbeitern zeigen, dass in festen Komplexsalzen auf jedes Metallatom mindestens zwei Iminodiacetatreste entfallen. Pfeiffer und Offermann ¹⁴⁾ haben, wie schon erwähnt wurde, vom Calcium das Komplexsalz $\{\text{K}_4[\text{CaX}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ isoliert. Der Bildungsvorgang dieses Salzes müsste offenbar nach der Gleichung



ablaufen und aus folgenden Teilreaktionen bestehen



Legt man also das von Pfeiffer isolierte Komplexsalz der ersten Stufe der Komplexbildung zwischen $\text{pH} = 5$ bis 6 zugrunde, so widerspricht dies den experimentellen Ergebnissen, denn bei der Bildung dieses Salzes werden ja pro Calciumion zwei Protonen frei. Der Vorgang (b) kann somit nicht die erste Stufe der Komplexbildung darstellen und das erwähnte Salz gehört nicht der ersten, sondern einer höheren Komplexbildungsstufe an.

Wenn ein Ueberschuss von Calciumionen in der Lösung vorliegt, so ist die Bildung eines höheren Komplexes ausgeschlossen und kann somit aus Kurve B nicht festgestellt werden. Hingegen ist aus Kurve C, also bei Anwendung von überschüssigem Nitrilotriacetat deutlich ersichtlich, dass zwischen $\text{pH} = 9$ bis 10 ein weiteres Proton austritt. Der Punkt P_2 liegt nämlich um $0,49$ pH -Einheiten tiefer als der entsprechende Mittelpunkt des Puffergebiets der reinen Säure (Kurve A). Bei der Aufnahme der Kurve C laufen die folgenden Vorgänge ab: Die zugegebene Calciummenge beträgt hier nur die Hälfte der Menge der Nitrilotriessigsäure. Bei der Neutralisation verschwindet im Gebiet unterhalb $\text{pH} = 8$ nach Gleichung (a) die dem Calcium äquivalente Menge HX'' aus der Lösung durch Bildung von $[\text{CaX}]'$ und unter Freisetzung eines Protons. Die restliche Hälfte der Nitrilotriessigsäure in Form des Ions X''' verursacht aber zwischen $\text{pH} = 9$ bis 10 nochmals einen Ansäuerungseffekt, indem sie erst in diesem alkalischen Gebiet ihr letztes Proton unter Bildung des Komplexions $[\text{CaX}_2]''''$ abgibt. Bei diesem höheren Komplex, der sich also nur in Gegenwart von überschüssigem Nitrilotriacetat bildet, muss es sich um die zweite Stufe der Komplexbildung handeln. Der entsprechende

Vorgang kann nun aber nicht nach den Gleichungen (b) und (b') ablaufen, da bei Punkt P₂ der Kurve C alle Ca⁺⁺-Ionen bereits beschlagnahmt sind, sondern er muss folgendermassen formuliert werden:



oder bei Zerlegung in die Teilreaktionen:



Dass der Vorgang (b) nicht die erste Stufe der Komplexbildung wiedergeben kann, lässt sich aber auch rechnerisch beweisen, indem man auf ihn das MWG anwendet und aus der pH-Funktion die ihm zukommende Neutralisationskurve zwischen den Abszissenpunkten a = 2 und a = 3 konstruiert. Für die Berechnung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer stehen folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$I \quad [CaX_2]^{''''} = \frac{(a-2)c_s}{2} \quad II \quad [HX^{''}] = (3-a)c_s$$

$$III \quad [Ca^{\bullet}] = c - \frac{(a-2)c_s}{2} \quad \text{Dabei bedeuten: } c_s \text{ die}$$

Konzentration der Nitrilotriessigsäure; c die Konzentration des zugesetzten Metallsalzes. Die so gewonnenen Werte setzt man ein in das MWG für den Vorgang (b):

$$\frac{K \cdot f_2^3}{(H^{\bullet})^2 f_4} = \frac{\text{Konst.}}{(H^{\bullet})^2} = \frac{[CaX_2]^{''''}}{[Ca^{\bullet}] [HX^{''}]^2}$$

wobei man die ionale Stärke als konstant annehmen und daher die Aktivitätskoeffizienten in die Konstante einbeziehen kann. Daraus ergibt sich als pH-Funktion für den Vorgang (b):

$$pH = \frac{1}{2} \cdot \log \left[\frac{a-2}{c_s(3-a)^2(2c + 2c_s - ac_s)} \right] + \text{Konst.}$$

Ihre graphische Darstellung genügt der experimentell gefundenen Kurve B nicht, sondern liefert die gestrichelte Kurve b'. Es ergibt sich somit auch auf diese Weise, dass die erste Stufe der Komplexbildung nicht nach Gleichung (b) ablaufen kann.

Für die Komplexbildung mit Calcium bei Gegenwart von überschüssiger Nitrilotriessigsäure, welcher Fall die Kurve C, Fig. 1 liefert, besteht auch die Möglichkeit, dass sich in der Gegend von Punkt P₁ ein saurer Komplex bildet nach der Gleichung



Auch diese Annahme kann durch Berechnung der pH-Funktion ausgeschlossen werden. Die Konzentrationen der Reaktions-
teilnehmer ergeben sich für diesen Fall aus den folgenden
Gleichungen:

$$\text{I} \quad [\text{CaHX}_2'] = (a - 2)c_s \quad \text{II} \quad [\text{HX}'] = (5 - 2a)c_s$$

$$\text{III} \quad [\text{Ca}^{..}] = c - (a - 2)c_s$$

Wenn man einsetzt in das MWG für den Vorgang (d)

$$\frac{\text{Konst.} \cdot [\text{CaHX}_2']}{(\text{H}^+) \cdot [\text{Ca}^{..}] [\text{HX}']^2}$$

so erhält man den Ausdruck:

$$\text{pH} = \log \left[\frac{a - 2}{(5 - 2a)^2 (c + 2c_s - ac_s)} \right] + \text{Konst.}$$

Seine graphische Darstellung ergibt die gestrichelte Kurve
d'. Gleichung (d) kann also nicht den tatsächlich ablaufen-
den Vorgang wiedergeben.

Wenn man aber das Massenwirkungsgesetz auf die
Reaktionsgleichung (a) anwendet, so lässt sich ein Ausdruck
gewinnen, der gestattet, den Verlauf der Kurve B zwischen
den Abszissenpunkten $a = 2$ und $a = 3$ und der Kurve C zwi-
schen den Punkten $a = 2$ und $a = 2,5$ genau vorauszuberechnen.
Für diesen Fall gelten folgende Gleichungen für die
Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer:

$$\text{I} \quad [\text{CaX}'] = (a - 2)c_s \quad \text{II} \quad [\text{HX}'] = (3 - a)c_s$$

$$\text{III} \quad [\text{Ca}^{..}] = c - (a - 2)c_s$$

Diese setzt man ein in das MWG für die Reaktion (a) :

$$\frac{\text{Konst.} \cdot [\text{CaX}']}{(\text{H}^+) \cdot [\text{Ca}^{..}] [\text{HX}']^2} \quad \text{und erhält die pH-}$$

Funktion:

$$\text{pH} = \log \left[\frac{a - 2}{3c + 6c_s - ac - 5ac_s + a^2 c_s} \right] + \text{Konst.}$$

Beim Einsetzen der entsprechenden Werte ergibt ihre graphi-
sche Darstellung die Kurven B und C. Es kann somit kein
Zweifel bestehen, dass die erste Stufe des Komplexbildungs-
vorgangs zwischen $\text{pH} = 5$ bis 6 nach der Reaktionsgleichung
(a) abläuft. Auf die gleiche Weise lässt sich auch mit Hil-
fe von Kurve C beweisen, dass für die zweite Stufe der Kom-

plexbildung zwischen $\text{pH} = 9$ und $\text{pH} = 10$ die Reaktionsgleichungen (c) und (c') gelten.

5. Berechnung der thermodyn. Komplexbildungskonstanten.

Aus den nach obenstehender Methode ermittelten Bildungsvorgängen für die einzelnen Stufen der Komplexbildung lassen sich deren thermodynamische Komplexbildungskonstanten berechnen. Die Art des Vorgehens wird nachstehend ebenfalls am Beispiel der dreiprotonigen Nitrilotriessigsäure erläutert. Für zweiprotonige Säuren gestaltet sich die Berechnung etwas einfacher, bleibt aber prinzipiell gleich. Die erste Stufe der Komplexbildung mit Calcium verläuft für die Nitrilotriessigsäure, wie oben gezeigt wurde, nach Reaktionsgleichung (a). Durch Anwendung des MWG erhält man (s. S. 37):

$$\frac{(\text{CaX}')(\text{H}^*)}{(\text{Ca}^{**})(\text{HX}'')} = K_{K1}$$

Gleichung (a) lässt sich in die beiden Teilvorgänge (a') (s. S. 38) zerlegen, wovon der erste bereits bekannt und durch $\text{p}K_2$ resp. K_2 gegeben ist. Daraus lässt sich ein Ausdruck für (HX'') gewinnen und durch Einbeziehung der Aciditätskonstanten in die Komplexkonstante erhält man

$$\frac{(\text{CaX}')}{(\text{Ca}^{**})(\text{X}''')} = K_{K1} \quad \text{oder allgemein} \quad K_{K1} = \frac{(\text{MeX}^2 - 3)}{(\text{Me}^2)(\text{X}''')}$$

Als Grundlage für die Berechnung von K_{K1} für Calcium diente die Kurve B, Fig. 1, wobei mehrere Abzissenpunkte zwischen $a = 2$ und $a = 3$, also zwischen $\text{pH} = 5$ bis 6 zur Verwendung gelangten. Die H^+ -Ionenkonzentration ist, wie ersichtlich, während des ganzen Verlaufs nur klein gegenüber den Konzentrationen aller andern anwesenden Ionen. Es lassen sich somit die folgenden vier für alle Punkte des betrachteten Kurvenstücks geltenden Gleichungen zur Berechnung der Unbekannten aufstellen:

$$\begin{array}{ll} \text{I} \quad [\text{CaX}'] = c_s(a - 2) - [\text{OH}'] & \text{II} \quad [\text{HX}'] = c_s(3 - a) + [\text{OH}'] \\ \text{III} \quad [\text{Ca}^{**}] = c - [\text{CaX}'] & \text{IV} \quad (\text{X}''') = \frac{[\text{HX}'] \cdot f_2 \cdot K_3}{(\text{H}^*)} \end{array}$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 für ein- und zweiwertige Ionen wurden nach dem Debye-Hückel'schen Grenzwertgesetz berechnet. Sie können als konstant angenommen werden, da sich die ionale Stärke im massgebenden Bereich der Kurve während der Titration kaum ändert. Mit Hilfe von f_1

wird aus dem pH-Wert die Hydroxylionenkonzentration ermittelt, worauf sich die Unbekannten berechnen lassen.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass im Ueberschuss vorliegende Nitrilotriessigsäure noch einen zweiten, höheren Komplex mit Calcium bilden kann. Der Bildungsvorgang muss nach Reaktionsgleichung (c) (s. S. 39) im Bereich von pH = 9 bis 10 ablaufen und liefert die Kurve C, Fig. 1. Er lässt sich zerlegen in die Teilvorgänge (c'), wobei der erste dieser Vorgänge wiederum gegeben ist durch K_3 . Die Anwendung des MWG ergibt zunächst den Ausdruck

$$\frac{(\text{CaX}_2''''')(\text{H}^*)}{(\text{CaX}')(\text{HX}'')} = K_{k_2}$$

der sich wiederum durch Einsetzen von K_3 vereinfachen lässt

$$\frac{(\text{CaX}_2''''')}{(\text{CaX}')(X''')} = K_{k_2} \quad \text{oder allgemein} \quad K_{k_2} = \frac{(\text{MeX}_2^{z-6})}{(\text{MeX}^z-3)(X''')}$$

Die Berechnung der Unbekannten erfolgt aus dem pH von mehreren Punkten der Kurve C, fig. 1, für Abszissenwerte zwischen $a = 2,5$ und $a = 3$, wofür die folgenden Gleichungen zur Verfügung stehen:

$$\text{I} \quad \frac{[X''']}{[HX'']} = \frac{K_3 \cdot f_2}{(\text{H}^*) f_3}$$

$$\text{II} \quad [\text{CaX}'] + [\text{CaX}_2'''''] = c$$

$$\text{III} \quad [\text{CaX}'] + 2[\text{CaX}_2'''''] + [\text{HX}'] + [X'] = c_s$$

$$\text{IV} \quad [X'''] + [\text{CaX}_2'''''] + [\text{OH}'] = (a - 2)c_s$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_1, f_2, f_3, f_4 wurden wieder nach dem Grenzgesetz berechnet. Die ionale Stärke lässt sich mit genügender Genauigkeit ermitteln.

6. Die Konzentrations-Komplex-Aciditätskonstanten.

Die zur Berechnung der thermodynamischen Komplexbildungskonstanten erforderlichen Werte enthalten immer eine Unsicherheit weil, wie bei allen Ionenreaktionen, Aktivitätskoeffizienten angewendet werden müssen. Diese haben, besonders für hochgeladene Ionen, bei den hier angewendeten Konzentrationen meist nur noch hypothetischen Wert. In der Literatur findet man aus diesem Grunde für Säuren häufig nicht die thermodynamischen Dissoziationskonstanten angegeben, sondern die sog. Konzentrationskonstanten, die man ausschliesslich aus Messwerten ermittelt.

Es ist nun möglich, eine ähnliche Konstante als Mass für die Komplexbildungstendenz anzugeben. Dazu lässt sich die Aciditätssteigerung verwenden, welche für eines der Protonen der Säure bei Vorhandensein von Metallsalz eintritt. Für die Nitrilotriessigsäure z.B. bei Gegenwart eines Ueberschusses von Calciumionen erfährt das dritte Proton eine Aciditätssteigerung. Der pH-Wert des Mittelpunkts des dritten Puffergebiets bei einer Calciumsalzkonzentration $c = 1$ gilt in diesem Fall als Mass für die Komplexbildungstendenz. Die Konstante wird erhalten durch Einsetzen in den folgenden Ausdruck, der durch Anwendung des MWG auf die Reaktionsgleichung (a) (S. 37) erhalten wird.

$$\frac{[CaX'] (H^+)}{[Ca^{++}] [HX'']} = K_{ac}^c \cdot k \quad \text{Allgemein} \quad K_{ac}^c \cdot k = \frac{[MeX^{z-3}] (H^+)}{[Me^z] [HX'']}$$

Eingesetzt werden Konzentrationen, nur für die Wasserstoffionen sind es Aktivitäten. Die so erhaltene Konstante hat die Bedeutung einer Konzentrations-Aciditäts-Komplexbildungskonstanten und soll daher mit $K_{ac}^c \cdot k$ bezeichnet werden. Sie gibt Auskunft über die Acidität des komplexbildenden Säureions HX'' bei Gegenwart von überschüssigem Metallsalz mit einem komplexbildenden Kation von der Konzentration c .

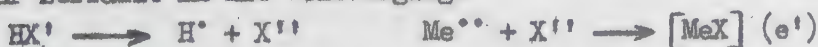
7. Resultate.

1. Iminodiessigsäure.

Die Neutralisationskurve, aufgenommen bei Gegenwart von überschüssigem Metallsalz, zeigt im ersten Puffergebiet, also zwischen $a = 0$, $pH = 3$ und $a = 1$, $pH = 4$, nur eine ganz unwesentliche Aenderung gegenüber der Neutralisationskurve der reinen Säure. Diese Aenderung ist nur durch die Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen durch den Salzzusatz bedingt. Im zweiten Puffergebiet, also zwischen $a = 1$ und $a = 2$ bei pH-Werten von 7 bis 10, tritt jedoch eine relativ bedeutende Erniedrigung um etwa 1,5 pH-Einheiten der so erhaltenen Werte gegenüber der reinen Säure auf. Hier kann es sich nur um Komplexbildung handeln. Der Komplexbildungsvorgang wurde nach der oben angegebenen Methode ermittelt. Er besteht darin, dass das Proton des Säureions HX' , welches am Stickstoff sitzt, durch Metall ersetzt wird, und ist folgendermassen zu formulieren:



Er zerfällt in die Teilvorgänge



$HX' =$ Iminodiacetation. Es bilden sich also bei der Neu-

tralisation ungeladene Komplextellchen aus einem Iminodi-acetation und z.B. einem Erdalkalium. Die Komplexbildungs-konstante wurde berechnet aus

$$\frac{([Mx])}{(Me^{++})(X'')} = K_k$$

Vergleicht man die nachfolgend zusammengestellten Werte für K_k , Die bei Verwendung verschiedener Metalle als Zentralatom berechnet werden, so ist ersichtlich, dass Magnesium die stabilsten Erdalkalikomplexe bildet.

Führt man die Neutralisation bei Gegenwart eines Ueberschusses von Iminodiacetat durch, so dürfte sich auch hier, wie bei der Nitrilotriessigsäure, noch ein Komplex in zweiter Stufe bilden. Dies geht hervor aus der Neutralisationskurve, welche bei Gegenwart von überschüssigem Iminodiacetat aufgenommen wurde. Die so gebildeten Komplexe können aber nur von geringer Stabilität sein, denn der Mittelpunkt des zweiten Puffergebiets liegt nur sehr wenig unterhalb demjenigen für die reine Säure.

Iminodiessigsäure $c_s = 2,08 \cdot 10^{-3}$ $c = 1,7 \cdot 10^{-2}$ 20°

Metallatom	Mg	Ca	Ba
pH ($a = 1,5$) =	8,46	8,74	9,47
K_k =	$7,3 \cdot 10^{+3}$	$2,6 \cdot 10^{+3}$	$7,4 \cdot 10^{+1}$
$K_{ac \cdot k}^c$ =	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$

2. Methylinodiessigsäure.

Auch hier zeigt sich im ersten Puffergebiet bei Salzzusatz nur eine ganz geringe Veränderung der Kurve gegenüber derjenigen der reinen Säure. Im zweiten Puffergebiet, also zwischen $a = 1$ und $a = 2$, findet der Austritt des Protons infolge Komplexbildung wieder früher statt, und zwar liegen die so erhaltenen Werte für die Neutralisationskurve um etwa 2 pH-Einheiten tiefer als diejenigen der reinen Säure. Die Methylinodiessigsäure bildet daher stabilere Komplexe als die Iminodiessigsäure.

Der Komplexbildungsvorgang verläuft wiederum nach Gleichung (c) (S. 43), $HX' =$ Methylinodiacetatrest, woraus die Komplexbildungskonstanten berechnet wurden. In diesem Falle bildet Calcium stabilere Komplexe als Magnesium. Auch die Komplexbildung mit Zink, dessen Komplexe natürlich noch stabiler sind als diejenigen der Erdalkalien,

wurde untersucht. Sie verläuft in zwei Stufen die sich, im Gegensatz zur ebenfalls wahrscheinlichen zweiten Stufe der Erdalkalikomplexbildung, hier sehr gut nachweisen lassen. Die Bildung der zweiten Stufe verläuft nach dem Vorgang



Methyliminodiessigsäure

$$c_s = 2,35 \cdot 10^{-3} \quad c = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Zn: } c = 1,0 \cdot 10^{-3}) \quad 20^\circ$$

Metallatom	Mg	Ca	Ba	Zn
pH (a = 1,5) =	8,05	7,97	8,92	6,65
K_k =	$2,6 \cdot 10^{+4}$	$3,2 \cdot 10^{+4}$	$2,8 \cdot 10^{+3}$	$4,6 \cdot 10^{+9}$
$K_{ac \cdot k}^c$ =	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$6,32 \cdot 10^{-7}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$

3. Aminomalonsäure.

Obwohl die Neutralisationskurve der reinen Aminomalonsäure und auch ihre p_K -Werte keine grossen Unterschiede gegenüber den beiden vorstehenden Säuren aufweisen, verhält sie sich als Komplexbildner doch stark verschieden von ihnen. Bei Zusatz von Erdalkalisalzen tritt nur eine geringe Erniedrigung der pH-Werte im zweiten Puffergebiet gegenüber der reinen Säure ein, welche wahrscheinlich grösstenteils durch die Aenderung der Aktivitäten wegen des Salzzusatzes bedingt ist. Eine stärkere Wirkung hat Zinksalzzusatz. Der Zinkkomplex der ersten Stufe, dessen Bildung wieder nach Reaktionsgleichung (e) (S. 43) verläuft,

$$c_s = 2,42 \cdot 10^{-3} \quad c = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Zn: } c = 1,0 \cdot 10^{-3}) \quad 20^\circ$$

Metallatom	Ca	Ba	Zn
pH (a = 1,5) =	9,29	9,42	7,15
K_k =	$3,2 \cdot 10^{+2}$	< 1	$3,0 \cdot 10^{+6}$
$K_{ac \cdot k}^c$ =	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$7,07 \cdot 10^{-5}$

ist jedoch bedeutend unstabiler als derjenige der Methyliminodiessigsäure. Die Bildung einer zweiten Stufe kann hier nicht beobachtet werden, weil im weiteren Verlauf der Titration Fällung von Zinkhydroxyd eintritt.

4. Nitrilotriessigsäure.

Fig. 2

Die Komplexbildung dieser Säure mit Calcium ist schon oben besprochen worden. Für die übrigen Erdkalkalkomplexe gilt das dort gesagte ebenfalls, sie sind nur weniger stabil als die Calciumkomplexe. Die Verhältnisse gehen deutlich aus den Neutralisationskurven B, C, D und E hervor, die alle bei Gegenwart von überschüssigen Metallionen entstanden sind. Die Nitrilotriessigsäure bildet aber auch mit Lithium (Kurve F) und wahrscheinlich sogar mit Natrium (Kurve G) stabile Komplexe. Für den Lithium-Komplex wurde wiederum der Bildungsvorgang ermittelt. Er besteht im Ersatz eines Protons durch ein Lithiumion nach folgender Gleichung:



Die Neutralisationskurve bei Lithiumzusatz (Kurve F) liegt etwa um eine pH-Einheit unterhalb derjenigen der Kurve A der reinen Säure, sodass mit Sicherheit auf Komplexbildung geschlossen werden kann. Weniger sicher ist hingegen die Komplexbildung mit Natrium nachzuweisen, indem die Neutralisationskurve G bei Natriumsalzzusatz nur um 0,27 pH-Einheiten tiefer liegt. Es kann aber gezeigt werden, dass es sich dabei nicht nur um eine Änderung wegen Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten infolge Salzzusatz handelt. Die Berechnung mit Hilfe des Debye-Hückel'schen Grenzgesetzes ergibt für die vorkommenden Konzentrationen eine weit geringere Änderung. Es wurden auch Neutralisationskurven bei Gegenwart von Kaliumsalz in gleicher Konzentration aufgenommen, deren Verschiebung gegenüber der reinen Säure nur ganz gering und nur auf den Salzzusatz zurückzuführen ist. Man kann daher annehmen, dass die Nitrilotriessigsäure tatsächlich einen Komplex mit Natrium zu bilden vermag.

$$c_s = 2,1 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

$$20^\circ$$

Metallatom	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na
pH (a=2,5)	6,19	5,02	6,46	6,64	9,23	10,00
K_K	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
$K_{ac \cdot k}^c$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$	$6,25 \cdot 10^{-9}$

Es ist bereits oben (S. 38) gesagt worden, dass sich bei Vorhandensein von überschüssiger Nitrilotriessigsäure mit Calcium noch eine zweite Stufe der Komplexbildung feststellen lässt, die nach Reaktionsgleichung (c) (S. 39) abläuft. Für diesen Vorgang berechnet sich die fol-

gende Gleichgewichtskonstante:

$$K_{k_2} = \frac{(\text{CaX}_2''''')}{(\text{CaX}')(X''''')} = 2,7 \cdot 10^3 \quad 20^\circ$$

Die Komplexe der zweiten Stufe sind etwa 10^{+4} mal weniger stabil als diejenigen der ersten Stufe; die Komplexbildung ist also nur sehr schwach. Alle bisher von Pfeiffer 14) isolierten Komplexsalze der Nitrilotriessigsäure sind Salze mit dem Komplexion $[\text{CaX}_2]'''''$, deren Lösungen alkalisch reagieren, weil dieses Ion ziemlich weitgehend zerfällt und das entstehende X''''' Hydrolyse bewirkt. Pfeiffer stellte die Salze aus stark alkalischer Lösung dar. Bei Aenderung der Bedingungen gelingt es aber leicht, auch Komplexsalze der ersten Stufe mit dem Ion $[\text{CaX}]'$ zu erhalten (s. S. 23). Ihre Lösungen reagieren weniger stark alkalisch, weil das Ion X''''' hier stärker gebunden wird.

5. Aminomalonsäurediessigsäure.

Fig. 3

Aus der Lage des vierten Puffergebiets dieser Säure bei Zusatz von Metallsalz muss geschlossen werden, dass die Komplexbildung gegenüber der Nitrilotriessigsäure noch verstärkt ist. Daher dürfte die Aminomalonsäurediessigsäure auch mit Natrium, u. U. sogar mit Kalium Komplexe bilden. Da sie aber nur in Form ihrer Natrium-resp. Kaliumsalze von nicht völliger Reinheit gewonnen werden konnte, war eine Untersuchung dieser Erscheinung nicht möglich. Ebenso musste die Berechnung der thermodynamischen Komplexbildungskonstanten unterbleiben. Es können somit nur die Konzentrations-Aciditäts-Komplexbildungskonstanten der untersuchten Komplexe angegeben werden.

$$c_s = 1,4 \cdot 10^{-3} \quad c = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad 20^\circ$$

Metallatom	Mg	Ca	Ba
pH (a = 3,5) =	5,69	4,62	5,25
$K_{ac \cdot k}^c$ =	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

6. Uramildiessigsäure.

Fig. 4

Der Austritt der beiden ersten Protonen wird auch hier nur wenig beeinflusst durch Salzzusatz. Der Einfluss auf das dritte Proton ist jedoch bei dieser Säure besonders stark, wie aus Fig. 4 hervorgeht. Von den Erdalkalikomplexen ist derjenige des Magnesiums am stabilsten, an zweiter Stelle in der Reihenfolge steht der Calciumkomplex.

Noch sehr stabil ist der Lithiumkomplex, auch ein Natriumkomplex von bemerkenswerter Stabilität kann bei dieser Säure einwandfrei nachgewiesen werden. Wasserlösliche Natriumkomplexe waren bis anhin noch nicht bekannt. Mit Kalium konnte jedoch keine Komplexbildung festgestellt werden.

Die Lage des dritten Puffergebiets dieser Säure bei Zusatz von Salzen verschiedener Metalle gestattet die Feststellung der Reihenfolge der Stabilitäten der gebildeten Komplexe schon mit einfachen Mitteln. Gibt man zu einer Lösung von Uramildiessigsäure etwa 2,5 Äquivalente Tetramethylammoniumhydroxyd oder Kalilauge, so erhält man eine Lösung von pH = 10,5. Setzt man einen Universalindikator und nacheinander die neutral reagierenden Lösungen von Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Bariumchlorid und Magnesiumchlorid hinzu, so tritt jedesmal, erkennbar am Farbumschlag, ein pH-Abfall ein. Schliesslich hat die Lösung noch pH = 3. Wählt man eine andere Reihenfolge der Zusätze, so tritt nicht in jedem Fall Aciditätserhöhung ein.

Der Komplexbildungsvorgang wurde nach der oben angegebenen Methode ermittelt. Es ergab sich, dass auch die Uramildiessigsäure in erster Stufe Komplexe bildet, in welchen nur ein Metallatom auf ein Säureion kommt. Der Vorgang besteht im Ersatz eines Protons durch ein Metallion und verläuft nach Gleichung (a) (S. 37) resp. mit Alkalimetallen nach Gleichung (f) (S. 46). Damit wurden Ansätze für die pH-Funktion gewonnen, mit deren Hilfe sich der Verlauf der Neutralisationskurven richtig berechnen lässt.

Wenn bei der Titration ein Ueberschuss von Uramildiessigsäure angewendet wird, so zeigen die erhaltenen Neutralisationskurven, dass mit Erdalkalien in alkalischer Lösung noch höhere Komplexe gebildet werden. Diese Erscheinung wurde jedoch nicht näher untersucht.

Uramildiessigsäure $c_s = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $c = 1,7 \cdot 10^{-2}$ 20°

Metallatom	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na
pH (a=2,5)	3,63	3,67	4,63	5,46	6,90	8,98
K_k	$7,0 \cdot 10^{+8}$	$5,9 \cdot 10^{+8}$	$4,5 \cdot 10^{+7}$	$6,0 \cdot 10^{+6}$	$2,5 \cdot 10^{+5}$	$2,1 \cdot 10^{+3}$
$K_{ac.k}^c$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$

Im Zusammenhang mit der Uramildiessigsäure wurde auch das Komplexbildungsvermögen der Uramilmonoessigsäure mit Calcium untersucht, wobei sich zeigte, dass Cal-

cium etwa gleich stark gebunden wird wie von der Iminodiessigsäure. Hingegen zeigt Dibarbiturylamin, das sich als Säure noch besser mit der Iminodiessigsäure vergleichen lässt, mit Calcium keine Komplexbildung.

7. Anilindiessigsäure-o-carbonsäure.

Fig. 5

Bei Substitution des Stickstoffwasserstoffs des Iminodiacetatrests durch Phenyl sinkt das Komplexbildungsvermögen sehr stark ab. Anilindiessigsäure z.B. zeigt nur eine kaum wahrnehmbare Komplexbildung mit Erdalkalitionen. Die Einführung einer Carboxylgruppe in o-Stellung ergibt aber einen stärkeren Komplexbildner als die Iminodiessigsäure, wenn auch weniger stark als die Nitrilotriessigsäure. Dies geht deutlich hervor aus einem Vergleich der Neutralisationskurven, denn die Aciditätssteigerung des dritten Protons bei Zugabe von Metallsalz kann ja als Mass für das Komplexbildungsvermögen angesehen werden.

Von den Erdalkalikomplexen dieser Säure ist derjenige des Calciums am stabilsten. In einigem Abstand folgen Magnesium und Strontium. An letzter Stelle steht Barium. Für diese Komplexe sind nur die Konzentrations-Aciditätskonstanten berechnet worden.

$$c_s = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

$$20^{\circ}$$

Metallatom	Mg	Ca	Sr	Ba
pH (a = 2,5)	5,6	4,6	5,7	6,0
$K^c_{ac \cdot k}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$

8. Anilindiessigsäure-m-carbonsäure.

Fig. 6

9. Anilindiessigsäure-p-carbonsäure.

Fig. 7

Im Vergleich zur Anilindiessigsäure-o-carbonsäure hat die Komplexbildungstendenz der m- und p-Substitutionsprodukte stark abgenommen. Die Mittelpunkte des dritten Puffergebiets dieser beiden Säuren liegen bei Calciumsalzzusatz nur wenig unterhalb demjenigen der reinen Säure, und zwar mit pH = 5,2 um 0,5 pH-Einheiten für die m-Carbonsäure und mit pH = 5,5 um 0,4 pH-Einheiten für die p-Carbonsäure. Auch das zweite Puffergebiet erleidet bei diesen beiden Substanzen eine merkliche Ansäuerung von etwa gleicher Grössenordnung. Die erhaltenen Kurven bei Zusatz von Calcium, Strontium, Barium und Magnesium decken sich fast vollkommen.

Die Konzentrations-Komplexbildungskonstanten haben bei Calciumzusatz für die Anilindiessigsäure-m-carbon-

säure den Wert $K_{ac.k}^C = 3,7 \cdot 10^{-4}$ und für die Anilindiessigsäure-p-carbonsäure $K_{ac.k}^C = 1,85 \cdot 10^{-4}$. Die Komplexbildungskonstanten sind nicht berechnet worden.

10. Anilindiessigsäure-o-sulfosäure. Fig. 8

Das dritte Puffergebiet der reinen Säure liegt hier schon bei pH-Werten in der Gegend von 6 und die Ansäuerungseffekte bei Zusatz von Metallsalz sind wesentlich kleiner als z.B. bei der Nitrilotriessigsäure. Die Anilindiessigsäure-o-sulfosäure ist aber trotzdem ein interessanter Komplexbildner, indem sich zeigt, dass auch eine Sulfo-grupp die Komplexbildungstendenz des Iminodiacetatrests beeinflussen kann.

Die Reihenfolge der Stabilitäten der gebildeten Komplexe ist unter dem Einfluss der o-ständigen Sulfo-gruppe eine andere als bei den oben betrachteten Fällen. An erster Stelle steht Calcium, es folgen Barium und Strontium, deren Stabilitäten fast von gleicher Grösse sind, und erst in weiterem Abstände folgt Magnesium. Auch bei dieser Säure findet die Komplexbildung nach Reaktionsgleichung (a) (S. 37) statt.

$$c_s = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 1,7 \cdot 10^{-2}$$

$$20^\circ$$

Metallatom	Mg	Ca	Ba
pH (a = 2,5) =	5,38	4,35	4,63
K_k =	$8,5 \cdot 10^{+2}$	$1,25 \cdot 10^{+5}$	$2,4 \cdot 10^{+4}$
$K_{ac.k}^C$ =	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$

11. Anilindiessigsäure-m-sulfosäure. Fig. 9

12. Anilindiessigsäure-p-sulfosäure. Fig. 10

Die vergleichsweise aufgenommenen Neutralisationskurven dieser beiden Säuren bei Gegenwart von Erdalkalisalzen zeigen, dass sie nur schwache Komplexbildner sind, die bezüglich Komplexbildung etwa mit der Aminomalonsäure verglichen werden können. Gegenüber der unsubstituierten Anilindiessigsäure ist das Komplexbildungsvermögen kaum verändert, es sinkt also sehr stark ab verglichen mit der o-Sulfosäure. Die erhaltenen Kurven bei Zusatz von Calcium, Magnesium, Strontium und Barium unterscheiden sich nur unwesentlich. Der Mittelpunkt des dritten Puffergebiets, a = 2,5, liegt bei der Anilindiessigsäure-m-sulfosäure für Calcium bei pH = 4,9 und die Komplexbildungs-Aciditätskonstante hat den Wert $K_{ac.k}^C = 7,4 \cdot 10^{-4}$. Für die Anilindiessigsäure

re-p-sulfosäure lauten die Daten bei $a = 2,5$: $\text{pH} = 4,7$,
 $K_{\text{ac.k}}^{\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$.

13. Anilindiessigsäure.

Fig. 11

Schon wiederholt ist oben darauf hingewiesen worden, dass Substitution durch Phenyl am Iminodiacetatstickstoff die Komplexbildungstendenz ausserordentlich stark herabsetzt. Die Anilindiessigsäure zeigt daher im Puffergebiet des Stickstoffwasserstoffs nur noch eine ganz geringe Aciditätserhöhung von 0,2 pH-Einheiten bei $\text{pH} = 5,1$ ($a = 1,5$) mit Calcium, die bei Zusatz von Strontium-, Barium- oder Magnesiumionen von der gleichen Grössenordnung ist. Die Komplexbildungs-Aciditätskonstante hat für Calcium den Wert $K_{\text{ac.k}}^{\text{C}} = 5,5 \cdot 10^{-4}$. Die Komplexbildungskonstanten sind nicht berechnet worden.

Im Zusammenhang mit den substituierten Anilindiessigsäuren ist auch die Komplexbildung der entsprechenden o- und p-substituierten Anilinmonoessigsäuren untersucht worden. Die m-Substitutionsprodukte konnten nicht dargestellt werden. Es zeigte sich, dass sowohl die Anilinoessigsäure-o- und p-carbonsäuren, wie auch die o- und p-Sulfosäuren für die Komplexbildung völlig untauglich sind. Dieser Befund ergibt einen wertvollen Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Komplexbildung.

C. Zusammenfassung.

Das vorliegende Material lässt erkennen, dass für die Komplexbildung die Iminodiessigsäuregruppierung wichtig ist. Dies hat schon Pfeiffer ¹⁴⁾ vermutet. Der Grundkörper, die Iminodiessigsäure, zeigt mit Calcium eine Komplexbildungskonstante von etwa 10^4 ³. Sie wird wesentlich erhöht bei Ersatz des Stickstoffwasserstoffs durch Methyl (Methyliminodiessigsäure) und verschwindet fast vollständig, wenn Wasserstoff durch Phenyl ersetzt wird (Anilindiessigsäure). Die Komplexbildungstendenz steigt stark bei Einführung einer weiteren Acetatgruppe (Nitrilotriessigsäure) und noch stärker bei Einführung der Malonatgruppe (Aminomalonsäurediessigsäure). Am grössten ist die Wirkung des Barbitursäurerests (Uramildiessigsäure). Substitution durch eine ionogene Carboxylat- oder Sulfogruppe in m- oder p-Stellung der Anilindiessigsäure ergibt nur eine sehr geringe Änderung der Komplexbildungstendenz. Die Einführung dieser Gruppen in o-Stellung bewirkt hingegen eine wesentliche Verstärkung der Komplexbildung. Sie ist zwar geringer als beim Uebergang von Iminodiessigsäure zur Nitrilotriessigsäure, dürfte aber auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein.

Die Aminomalonsäurediessigsäure lässt sich auch mit der Nitrilotriessigsäure vergleichen. Durch Einführung einer vierten Carboxylgruppe in diese Säure erhält man einen noch stärkeren Komplexbildner. Es ist zu erwarten, dass auch die 2-Aminoisophtalsäure-N,N-diessigsäure eine im Vergleich zur Anilindiessigsäure-o-carbonsäure noch vergrösserte Komplexbildungstendenz aufweist. Die Versuche zur Darstellung dieser Säure verliefen aber ergebnislos.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass die Aminomalonsäure ebenfalls schwache Komplexbildung z.B. mit Calcium zeigt, obwohl sie keine Iminodiacetatgruppe enthält. In diesem Fall handelt es sich um eine Steigerung der Komplexbildungstendenz der Aminoessigsäure durch die neu eingeführte Carboxylgruppe. Aminoessigsäure selbst vermag Calcium nicht komplex zu binden, soviel heute bekannt ist.

Die zuletzt zitierten Fälle lassen erkennen, dass elektrostatische Einflüsse die Komplexbildungstendenz zu steigern vermögen. Die in der Aminomalonsäurediessigsäure gegenüber der Nitrilotriessigsäure und in der Aminomalonsäure gegenüber der Aminoessigsäure zusätzlich eingeführte Carboxylgruppe kann aus sterischen Gründen dem Metallatom nicht als Koordinationspartner dienen. Diese Gruppen haben in der komplexen Partikel ihr Proton längst abgegeben und verstärken nun die Bindung des Metallatoms rein elektrostatisch.

Auf die gleiche Art wird durch eine negative Carboxylgruppe auch die Bindung eines Protons am Zentralstickstoffatom verstärkt, d.h. die Basizität dieser Stelle erhöht. Bei der Uramildiessigsäure ist es wahrscheinlich die ionogene Enolatgruppe des Barbitursäurerests, welche stabilisierend wirkt.

Es ist demnach zu erwarten, dass eine Parallelität zwischen den pK -Werten für das Stickstoffproton und dem Logarithmus der Komplexbildungskonstanten besteht. In einigen Fällen ist diese tatsächlich vorhanden, so z.B. beim Uebergang von der Iminodiessigsäure zur Methylinimodiessigsäure, wobei die Einführung einer Methylgruppe sowohl eine Erhöhung der Basizität als auch eine Erhöhung der Komplexbildungstendenz bewirkt. In gleicher Weise verursacht die

Iminodiessigsäure $pK_2 = 9,89$ $\log K_K$ für Ca = 3,41

Methylinimodiessigsäure " = 10,18 " " " = 4,51

Phenylgruppe beim Uebergang von der Iminodiessigsäure zur Anilindiessigsäure parallel zu einer sehr starken Basizitätsverminderung auch eine starke Verringerung der Komplexbildungstendenz.

Diese Beispiele lassen sich nun aber nicht verallgemeinern. So zeigt sich beim Vergleich der Uramildiessigsäure mit der Nitrilotriessigsäure, dass mit einer Erhöhung der Basizität eine Verminderung der Komplexbildungstendenz einhergeht.

Uramildiessigsäure $pK_3 = 10,44$ $\log K_K$ für Ca = 8,77

Nitrilotriessigsäure " = 10,70 " " " " = 8,17

Eine weitere Einschränkung erfährt diese Beziehung durch die verschiedenartigen Einflüsse der Substituenten am Iminodiacetatrest auf die Bindung der einzelnen Metalle. So bildet z.B. Magnesium mit Uramildiessigsäure und mit Iminodiessigsäure von allen Erdalkalien den stabilsten Komplex, mit Anilindiessigsäure-o-sulfosäure hingegen den instabilsten. Die Stabilitäten der gebildeten Komplexe sind also auch noch vom Zentralatom abhängig. Irgend eine Regelmässigkeit ist aus dem vorhandenen Material nicht zu ersehen.

Die Komplexbildung erfolgt in allen betrachteten Fällen in der Weise, dass ein negativer Ligand einem positiven Zentralatom mehrere Koordinationsstellen zur Verfügung stellt. Dabei weist die Iminodiacetatgruppierung drei Koordinationsstellen auf, die Amidomalonatgruppe kann nur zwei solche betätigen. Nach der oben (S. 3) gegebenen Definition handelt es sich somit um innere Komplexe, wodurch auch ihre grosse Stabilität begreiflich wird.

Anmerkungen:

- 1) Ley, Z. El. 10, (1904)
- 2) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. IV. Aufl. 67 (1920)
- 3) Riley und Gallafent, Journ. chem. Soc. London, 1931, 2029 (1931)
- 4) Ferrel, Ridgion und Riley, Journ. chem. Soc. London, 1934, 1440 (1934)
Vergl. ferner Fuseya und Murata, Journ. physical. chem. 34, 2001 (1930)
- 5) J. Bjerrum, Metal amine formation in aqueous solution. Copenhagen (1941)
- 6) Borsook und Thimann, Journ. biol. Chem. 98, 671 (1932)
- 7) Flood und Loras, Z. f. Chem. Bergw. u. Metallurgie 5, 35 (1944) (Norwegisch) C. 1944 II, 987
- 8) Flood und Loras, Z. f. Chem. Bergw. u. Metallurgie 6, 83 (1945) (Norwegisch)
- 9) J. Bjerrum 5) S. 289
- 10) Andrews, Am. chem. Journ. 30, 187 (1903)
- 11) Schwarzenbach, Schweiz. Chemiker-Ztg. 28, 181, 377 (1945)
Helv. 29, (1946)
- 12) Mac Gillavry und Bijvoet, Z. Krist. A 94, 231, 249 (1936)
- 13) Corey und Wychoff, Z. Krist. A 87, 264 (1934)
- 14) Pfeiffer und Offermann, B. 75, 1 (1942)
Vergl. ferner: Pfeiffer und Simons, B. 76, 847 (1943)
- 15) Brintzinger und Hesse, Z. anorg. Chem. 249, 113, 299 (1942) Brintzinger, Thiele und Miller, Z. anorg. Chem. 251, 285 (1943)
- 16) Klemm und Raddatz, Z. anorg. Chem. 250, 204 (1942)
- 17) vergl. Lutz, Diss. Zürich (1940)
- 18) Harned und Ehlers, Am. Soc. 54, 130 (1932)
- 19) Mc Innes, Belcher und Shedlowski, Am. Soc. 60, 1070 (1938)
- 20) Lutz, B. 35, 2549 (1902)
- 21) Schwarzenbach, Helv. 26, 418, 453 (1943)

Lebenslauf.

Am 31. März 1916 wurde ich, Erich Kampitsch, in Arbon geboren. Ich bin Bürger von Arbon. Dort besuchte ich auch die Primar- und Sekundarschule. Ich trat dann ein in eine Lehre als Schlosser, besuchte aber vom Frühjahr 1933 an auch das Abendgymnasium Juventus in Zürich. Im Herbst 1934 trat ich über in die Kantonsschule Frauenfeld, wo ich im Herbst 1936 die Maturität bestand. Im gleichen Herbst immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Vorlesungen auf dem Gebiet der Chemie und physikalischen Chemie besuchte ich bei den Herren Professoren P. Karrer, H. v. Halban, G. Schwarzenbach, R. Wizinger, C. Nägeli, E. Waser und P.-D. K. Wieland. Stark behindert im Studium durch zeitweiligen Aktivdienst, vor allem aber durch die Notwendigkeit, als Schlosser, Landwirt oder Chemiker oft auch während der Dauer des Semesters dem Gelderwerb nachgehen zu müssen, konnte ich schliesslich im Herbst 1942 unter der Leitung von Prof. G. Schwarzenbach mit der vorliegenden Arbeit beginnen.

